

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



**MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS DE PORO RELLENO
PARA PILAS DE COMBUSTIBLE POLIMÉRICAS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Amparo Navarro Gilabert

Bajo la dirección de los doctores
José Luís Acosta Luque
Carmen del Río Bueno

Madrid, 2008

- **ISBN: 978-84-692-0142-8**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

***MEMBRANAS
ELECTROLÍTICAS DE PORO
RELLENO PARA PILAS DE
COMBUSTIBLE POLIMÉRICAS***

Amparo Navarro Gilabert

*Directores: Dr. Jose Luis Acosta Luque y
Dra. Carmen del Río Bueno*

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

Grupo de Materiales Compuestos y Electroactivos

Madrid 2008



MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS DE PORO RELLENO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE POLIMÉRICAS

*Memoria presentada por:
Amparo Navarro Gilabert*

*Bajo la dirección de:
Dr. Jose Luis Acosta Luque y
Dra. Carmen del Río Bueno*

*Para optar al grado de doctor en
Ciencias Químicas*

Madrid 2008

Agradecimientos

Mis agradecimientos al Grupo de Materiales Compuestos y Electroactivos en el que se ha llevado a cabo este trabajo por la formación profesional y personal que siempre están dispuestos a ofrecer. Muy especialmente a Pepe como jefe de grupo y director de esta tesis y a Carmen por su gran ayuda como codirectora. A M^a Carmen, Enrique, Pilar, Justyna, Pepa, Daniela y M^a Ángeles.

Mis agradecimientos a mi familia y amigos por los buenos ratos que pasamos, especialmente a José, Pepa, Floren e Isabel.

Agradecer a Agustín Campos y Rosa García la formación y la oportunidad para realizar este trabajo.

Agradecer la ayuda técnica de Germán González, Rosa y Pablo del CAI de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, así como de todo el personal del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros.

Al Departamento de Química Física por la formación y especialmente a Antonio Rey por la tutela académica de la tesis.

Al Programa I3P del Fondo Social Europeo por el soporte económico.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Pilas de Combustible	13
1.2 Membranas para pilas de combustible. Antecedentes y situación actual	29
1.3 Objetivos del trabajo	41
1.4 Bibliografía	42

CAPÍTULO 2: SULFONACIÓN DE HSBS: CINÉTICA DE LA REACCIÓN, CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE S-HSBS

2.1 Introducción	49
2.2 Objetivos	52
2.3 Experimental	53
2.3.1 Materiales	53
2.3.2 Reacción de sulfonación de HSBS	53
2.3.3 Preparación de membranas de S-HSBS	54
2.3.4 Técnicas analíticas	55
2.4 Caracterización microestructural	60
2.4.1 Determinación del grado de sulfonación y del contenido en agua	60
2.4.2 Espectroscopía infrarrojo (FTIR-ATR)	62
2.4.3 Análisis térmico (DSC)	65
2.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	67
2.4.5 Análisis mecanodinámico (DMA)	68
2.4.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	71
2.5 Caracterización eléctrica	74
2.6 Cinética de la reacción de sulfonación: Conductividad protónica y permeabilidad de metanol	78
2.7 Conclusiones	81
2.8 Bibliografía	83

CAPÍTULO 3: MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS DE PORO RELLENO. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

3.1 Introducción	89
3.2 Objetivos	95
3.3 Experimental	96
3.3.1 Materiales	96
3.3.2 Tratamiento con plasma de las membranas microporosas de PE	96
3.3.3 Preparación de las membranas electrolíticas de poro relleno ..	99
3.3.3.1 Optimización del tratamiento de plasma	99
3.3.4 Técnicas analíticas	100
3.4 Tratamiento con plasma de las membranas microporosas de PE	104
3.4.1 Espectroscopía infrarrojo (FTIR-ATR)	104
3.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	105
3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	107
3.5 Incorporación de Nafion® a las membranas microporosas de PE tratadas con plasma	110
3.5.1 Optimización del tratamiento de plasma	110
3.5.2 Caracterización microestructural	113
3.5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	114
3.5.2.2 Espectroscopía infrarrojo (FTIR-ATR)	114
3.5.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	115
3.5.2.4 Análisis mecanodinámico (DMA)	116
3.5.2.5 Capacidad de absorción metanol/agua	119
3.5.2.6 Permeabilidad de metanol	120
3.5.2.7 Determinación de los Coeficientes de Difusión Aparente de agua (CDA_{Agua}) y metanol(CDA_{Met})	122
3.6 Incorporación de S-HSBS a las membranas microporosas de PE tratadas con plasma	125
3.6.1 Caracterización microestructural	125
3.6.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	125
3.6.1.2 Espectroscopía infrarrojo (FTIR-ATR)	127
3.6.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	127
3.6.1.4 Análisis mecanodinámico (DMA)	128
3.6.1.5 Capacidad de absorción metanol/ agua	130
3.6.1.6 Permeabilidad a metanol	131
3.6.1.7 Determinación del Coeficiente de Difusión Aparente (CDA) de agua y metanol	133
3.7 Conclusiones	136
3.8 Bibliografía	139

CAPÍTULO 4: MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS DE PORO RELLENO. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y COMPORTAMIENTO EN MONOCELDA

4.1 Introducción	145
4.2 Objetivos	153
4.3 Experimental	154
4.3.1 Materiales	154
4.3.2 Caracterización eléctrica. Conductividad protónica	154
4.3.3 Preparación de MEA's y obtención de las curvas de polarización y potencia	155
4.3.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con configuración experimental en modo simétrico	159
4.4 Membranas electrolíticas de poro relleno PE-Nafion®	161
4.4.1 Caracterización eléctrica. Conductividad protónica	161
4.4.2 Comportamiento en monocelda. Curvas de polarización y potencia	164
4.4.3 Comportamiento en monocelda. Análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con configuración experimental en modo simétrico. Circuitos equivalentes	179
4.5 Membranas electrolíticas de poro relleno PE-SHSBS	187
4.5.1 Caracterización eléctrica. Conductividad protónica	187
4.5.2 Comportamiento en monocelda. Curvas de polarización y potencia	189
4.5.3 Comportamiento en monocelda. Análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con configuración experimental en modo simétrico. Circuitos equivalentes	206
4.6 Conclusiones	213
4.7 Bibliografía	216

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES

5.1 Conclusiones generales	221
<i>Abreviaturas</i>	226
<i>Símbolos</i>	228

CAPÍTULO 1: *INTRODUCCIÓN*

1.1 Pilas de combustible

La necesidad de reducir la emisión de gases contaminantes a la atmósfera así como de desarrollar tecnologías avanzadas “ecológicamente racionales” [1] para promover el desarrollo sostenible, están muy presentes hoy en día en nuestra sociedad.

Las pilas de combustible son un claro ejemplo de tecnología ecológicamente limpia. Su funcionamiento se basa en la oxidación de hidrógeno para formar agua, obteniendo al mismo tiempo electricidad. Esto hace que su desarrollo sea interesante desde el punto de vista medioambiental y por ello están siendo ampliamente estudiadas en estas últimas décadas.

La ventaja más importante de las pilas de combustible frente a otros sistemas de producción de energía eléctrica ya se ha comentado, son ecológicamente limpias ya que, si se utiliza hidrógeno puro como combustible, la emisión de gases contaminantes a la atmósfera es nula. Además presentan otras ventajas, como por ejemplo:

- Eficiencia superior a los motores térmicos ya que no están sujetas a la eficiencia máxima impuesta por el ciclo de Carnot
- Son totalmente silenciosas y no presentan vibraciones al no tener partes móviles

Existen diferentes tipos de pilas de combustible: alcalinas (AFC), de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxido sólido (SOFC). Se diferencian en la naturaleza de los elementos que las componen y en la temperatura de

trabajo, pudiéndose distinguir así entre pilas de alta y baja temperatura. Cada tipo se destina a una aplicación, en función de la potencia que es capaz de suministrar. En la Tabla 1.1.I. se puede ver un resumen de los distintos tipos de pilas de combustible; se indica el ión móvil que se traslada desde el ánodo hasta el cátodo (excepto para las pilas SOFC, en las que el ión móvil se produce en el cátodo); el electrolito, a través del cual se produce dicho transporte; el intervalo de temperatura de trabajo y las aplicaciones a las que se destina cada tipo de pila de combustible.

TABLA 1.1.I. Clasificación de los distintos tipos de pilas de combustible según sus características

Pila de Combustible	Ión móvil	Electrolito	T ^a de trabajo (°C)	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	OH ⁻	KOH	50-200	Espacial, militar, transporte
Membrana intercambiadora de protones (PEMFC)	H ⁺	Polímero	50-100	Transporte, dispositivos portátiles, pequeños sistemas estacionarios (250kW)
Ácido fosfórico (PAFC)	H ⁺	H ₃ PO ₄	~ 220	Sistemas de calor y electricidad hasta 10MW
Carbonatos fundidos (MCFC)	CO ₃ ⁼	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	600-1000	Sistemas de calor y electricidad hasta 100MW
Óxido sólido (SOFC)	O ²⁻	ZrO ₂ estabilizada con itria	700-1000	Sistemas de calor y electricidad hasta 100MW

Este trabajo se centra en las pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones (Proton Exchange Membrane Fuel Cells PEMFC) que, como puede verse en la Tabla 1.1.I., van destinadas a aplicaciones tales como: transporte, dispositivos portátiles e instalaciones estacionarias de hasta 250kW.

En cuanto a su aplicación en transporte, las PEMFC se presentan como la alternativa más seria al motor de combustión interna ya que, además de eliminar las emisiones de gases nocivos y contaminantes, son el doble de

eficientes. Su viabilidad en este sector ha sido puesta a prueba mediante diversos proyectos llevados a cabo en ciudades de todo el mundo. Uno de estos proyectos cofinanciado por la Unión Europea (CUTE, Clean Urban Transport for Europe) ha contado con la participación de España. Entre los años 2003 y 2005 se incorporaron un total de veintisiete autobuses propulsados por PEMFC a la flota de nueve ciudades europeas, entre ellas Madrid y Barcelona (www.fuel-cell-bus-club.com). Los resultados del proyecto concluyen que se ha de mejorar la eficiencia energética de los vehículos para que igualen e incluso superen la de la tecnología diesel. Es necesario actuar sobre diversos aspectos, entre ellos la reducción de costes, la durabilidad y la densidad de potencia de la pila de combustible.

Diversas cualidades de las PEMFC tales como un funcionamiento silencioso, la ausencia de emisiones contaminantes, así como la posibilidad de entrar en funcionamiento en tiempos cortos, las hacen candidatas para ser utilizadas como sustitutas de los actuales sistemas estacionarios. Sin embargo aún se está en una etapa muy temprana de desarrollo y, por lo tanto, es necesario seguir adquiriendo conocimientos científicos y tecnológicos.

El futuro de PEMFC en aplicaciones portátiles es muy prometedor, especialmente para las pilas de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cells DMFC) que únicamente se diferencian de PEMFC en que utilizan directamente metanol como combustible en lugar de hidrógeno. Son varias las ventajas de DMFC frente a las baterías utilizadas actualmente. Las pilas de combustible son más pequeñas y compactas, además el tiempo de operación de los dispositivos se podría alargar y la recarga de las baterías convencionales se sustituiría por un cambio del cartucho de combustible, con el consiguiente ahorro de tiempo. Hasta el momento se han encontrado resultados esperanzadores acerca de la aplicabilidad de este tipo de pilas de combustible en este contexto. Sin embargo, es necesario desarrollar nuevos conocimientos tanto científicos como tecnológicos que permitan mejorar los componentes para así aumentar la eficiencia y disminuir los costes.

A la hora de abordar las limitaciones que hay que superar para introducir las PEMFC en el mercado energético, se hace necesario revisar

conceptos teóricos de las pilas de combustible. Para ello, a continuación se lleva a cabo un resumen que recoge los aspectos básicos de su funcionamiento, así como un análisis detallado de los problemas que surgen en la pila de combustible durante su operación.

El funcionamiento de una pila de combustible puede resumirse de manera muy sencilla: el combustible se alimenta al ánodo, donde tiene lugar su oxidación, produciéndose electrones y protones. Los electrones son conducidos externamente hasta el cátodo, produciéndose una corriente de electrones que se puede aprovechar para alimentar dispositivos eléctricos. Por otra parte, los protones viajan a través del electrolito hasta el cátodo, donde se recombinan con los electrones y el oxígeno alimentado, produciéndose la reducción de éste para dar agua. La figura 1.1.1. muestra un esquema del funcionamiento de una pila de combustible.

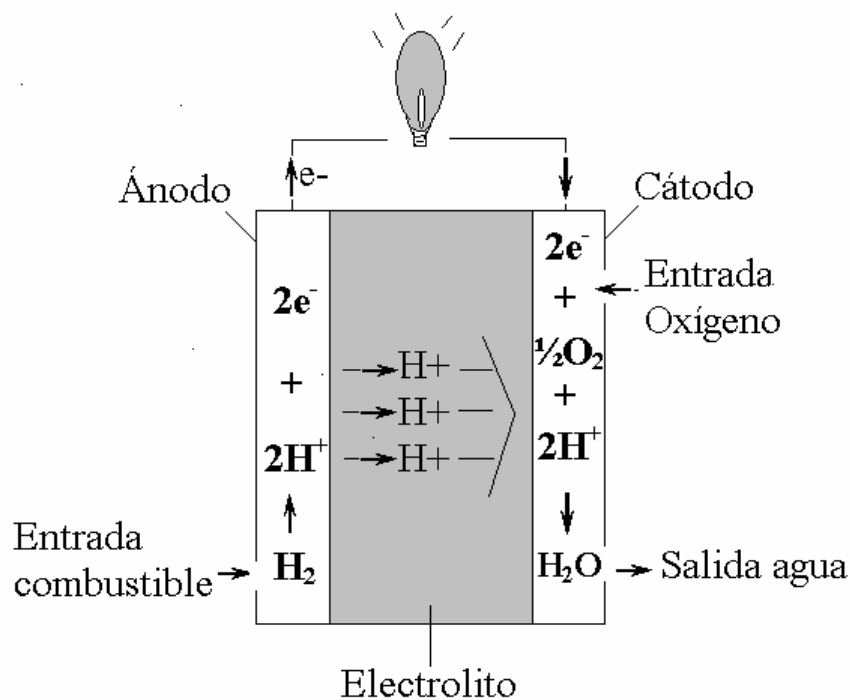


Figura 1.1.1. Esquema del funcionamiento de una pila de combustible alimentada con hidrógeno

Como ya se ha comentado anteriormente, la PEMFC puede alimentarse con hidrógeno o metanol como combustibles. En la figura 1.1.2. se presentan las reacciones químicas que tienen lugar en ánodo y cátodo cuando la pila se alimenta con hidrógeno o metanol como combustible [2].

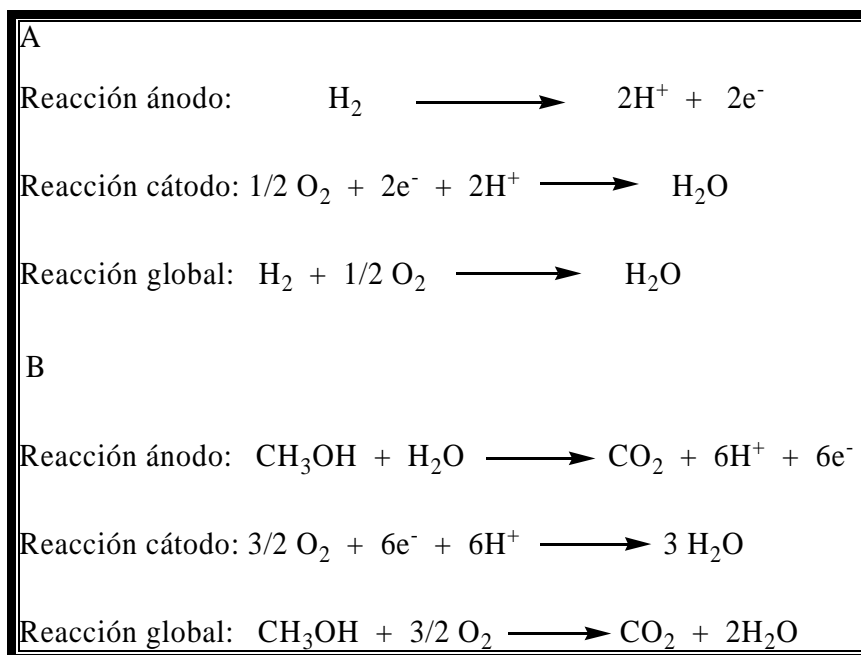


Figura 1.1.2. Reacciones que tiene lugar en ánodo y cátodo cuando se alimenta la pila de combustible con hidrógeno (A) y metanol (B)

Si tenemos en cuenta las reacciones que tienen lugar en el ánodo y el cátodo de una pila que funciona con hidrógeno, podemos escribir la reacción global como:



Para esta reacción el cambio en la energía libre de Gibbs molar a 80°C y al formarse agua en estado líquido, toma el valor de -228,2 kJ mol⁻¹. Considerando que por cada molécula de hidrógeno, se producen dos electrones, podemos decir que por cada mol de hidrógeno reaccionado, hay que transportar -2Ne Coulombs, desde el ánodo hasta el cátodo de una pila de combustible, siendo N el número de Avogadro y e la carga del electrón. El trabajo utilizado para transportar una carga se puede calcular según la siguiente expresión:

$$W_e = Q \times E' \quad / 1.1.2. /$$

donde Q representa la carga que hay que transportar y E' la diferencia de potencial. En el caso ideal de que toda la energía química se transformase en energía eléctrica, para el caso que estamos estudiando, se puede escribir:

$$\overline{\Delta g_f} = -2Ne \times E' = -2F \times E' \quad / 1.1.3. /$$

donde F es la constante de Faraday. De esta expresión se puede ver que la diferencia de potencial teórico en una pila de combustible se puede calcular según la siguiente expresión:

$$E' = \frac{-\overline{\Delta g}_f}{2F} \quad / 1.1.4. /$$

Sustituyendo para el caso que estamos estudiando $\overline{\Delta g}_f = -228,2 \text{ kJ/mol}$, a una temperatura de 80°C y formándose agua en estado líquido, obtenemos un valor de potencial teórico de 1,18 V. Sin embargo como veremos más adelante el potencial real que se obtiene en una pila de combustible en operación está muy por debajo de este valor [3].

La manera más útil y común de estudiar una pila de combustible en operación es mediante la representación del potencial (V, Volts) frente a la densidad de corriente suministrada (i , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). A este tipo de gráficos se les conoce como Curva de Polarización y de ellos se puede extraer mucha información; además de ser una herramienta útil para entender algunos procesos que tienen lugar dentro de la pila de combustible durante su funcionamiento, sirven también para comparar dicho funcionamiento en distintas pilas de combustible.

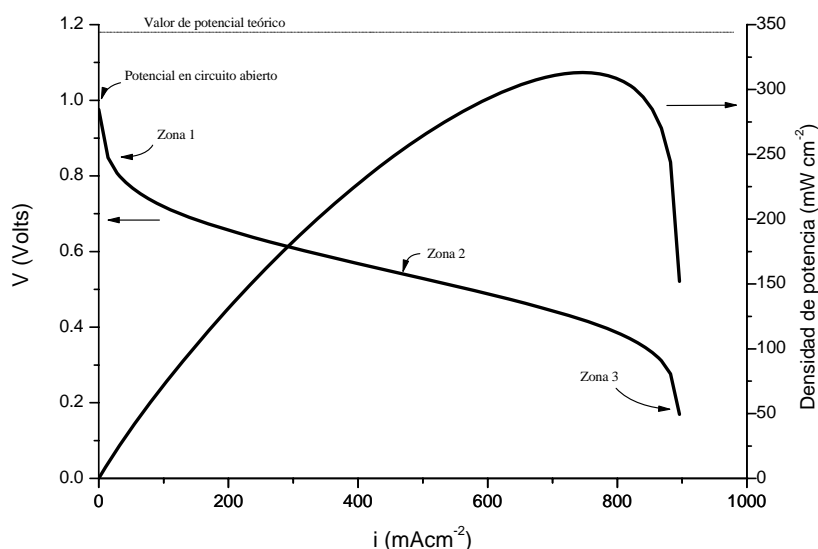


Figura 1.1.3. Curva de Polarización de una pila de combustible alimentada con hidrógeno

La figura 1.1.3. muestra un típico ejemplo de curva de polarización para una pila de combustible que representa el potencial frente a la densidad

de corriente (intensidad por unidad de área), de esta forma se pueden comparar pilas de combustible de distinto tamaño. Se representa conjuntamente la densidad de potencia obtenida a partir del producto del potencial y la densidad de corriente. Como puede verse en el gráfico, a medida que aumenta la densidad de corriente suministrada por la pila, el potencial disminuye. Este efecto está ligado a procesos que tienen lugar en el interior de la pila que hacen que el potencial suministrado por ésta sea menor al esperado. Se pueden establecer tres zonas dentro de la curva de polarización, indicadas en la figura 1.1.3.: la zona 1 a bajas densidades de corriente, la zona 2 a densidades de corriente intermedias y la zona 3 a altas densidades de corriente [3]. La curva de potencial frente a la intensidad de corriente se puede ajustar a la siguiente expresión [3]:

$$V = E' - A \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0} \right) + B \ln \left(1 - \frac{i + i_n}{i_l} \right) - (i + i_n)r \quad / 1.1.5./$$

donde E' es el potencial teórico, que en nuestro caso equivale a 1,18 V, según hemos visto; A es la pendiente de Tafel, depende del catalizador, de la reacción que se produce y de la temperatura; i es la densidad de corriente; i_n es la densidad de corriente equivalente a la densidad de corriente interna (parte de los electrones pueden atravesar la membrana) y a la permeabilidad de combustible a través del electrolito; i_0 es la densidad de corriente de intercambio en ánodo y cátodo; B es la constante del sobrepotencial de transferencia de masa, depende del combustible utilizado y la temperatura; i_l es la densidad de corriente límite que se alcanza cuando el suministro de reactivo es el máximo y r es la resistencia específica de la pila.

En la expresión / 1.1.5./ E' va seguido de tres términos que dan cuenta de las diversas causas que hacen que el potencial disminuya. Si se representa cada uno de estos términos por separado frente a la densidad de corriente (figura 1.1.4.), puede verse cómo cada uno repercute de forma más acusada en las pérdidas de potencial a diferentes densidades de corriente.

El primer término presenta un valor alto cuando la densidad de corriente es nula, aumenta mucho a bajas densidades de corriente y a densidades de corriente intermedias y altas sigue aumentando pero de una manera menos brusca. Este término da cuenta de las pérdidas de potencial

por activación debidas a la lenta cinética de las reacciones que tienen lugar en las superficies de ánodo y cátodo, así como también de la pérdida de una parte del combustible que, en vez de oxidarse en el ánodo, atraviesa el electrolito. Esto junto con aquellos electrones que son también capaces de atravesar el electrolito, se traduce en una corriente interna de la pila de combustible (i_n). Como puede verse en la figura 1.1.3., estos dos efectos hacen que el potencial en circuito abierto sea mucho menor al valor teórico y que presente una brusca caída a bajas densidades de corriente: zona 1 de la curva de polarización. Es importante destacar que las pérdidas por activación en el ánodo son despreciables frente a las del cátodo, debido a que la densidad de corriente de intercambio (i_0) del cátodo es varios órdenes de magnitud inferior a la correspondiente del ánodo [4].

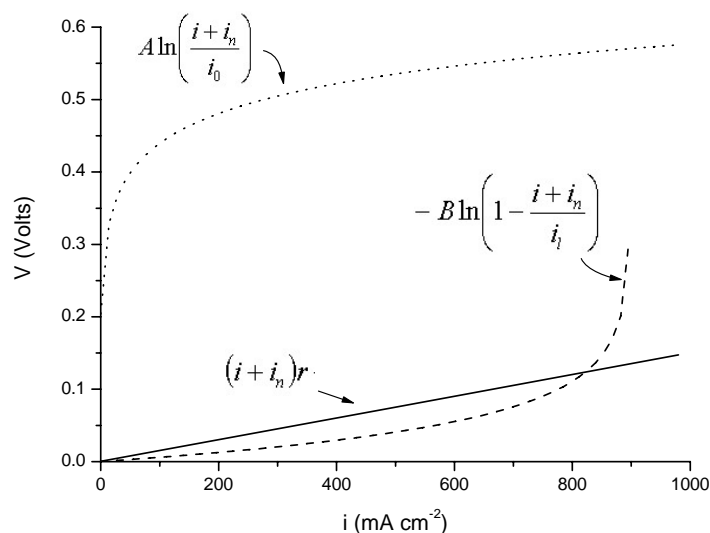


Figura 1.1.4. Representación de los términos de la expresión (4) frente a la densidad de corriente

Las pérdidas por activación son debidas a la formación de la doble capa en la interfase electrodo-electrolito y se pueden reducir aumentando la temperatura, empleando catalizadores más eficientes, aumentando la concentración de los reactivos en la corriente de entrada (por ejemplo alimentando el cátodo con oxígeno puro en vez de aire) y aumentando la presión. Sin embargo, no son responsables de que el potencial a circuito abierto sea menor al predicho por la termodinámica. Es la corriente interna de la pila producida por el paso de electrones y combustible a través del

electrolito lo que produce este efecto, siendo el estado de la membrana el que marca este valor, que puede ser diferente en distintas pilas de combustible.

A altas densidades de corriente, vemos que el segundo término de la expresión / 1.1.5./ alcanza mayor importancia en la pérdida de potencial. Hay una densidad de corriente límite (i_l) que puede ser impuesta por dos factores: la presión de alimentación de los reactivos y las propias características del sistema pila de combustible (placas bipolares, electrodos, electrolito...). Cuando se trabaja a densidades de corriente cercanas a la densidad de corriente límite empiezan a ser importantes las pérdidas por transporte de materia, lo que causa una pérdida de potencial en la zona 3 de la curva de polarización.

El tercer término de la expresión / 1.1.5./ se conoce como caída óhmica y tiene importancia a densidades de corriente intermedias. Es debido a la resistencia de los elementos que componen la pila, placas bipolares, electrodos, electrolito (resistencia iónica). Éste último es el principal causante de la resistencia interna de la pila. De manera que, a densidades de corriente intermedias (zona 2), será tanto mayor la caída de potencial cuanto mayor espesor tenga el electrolito y/o menor conductividad iónica presente.

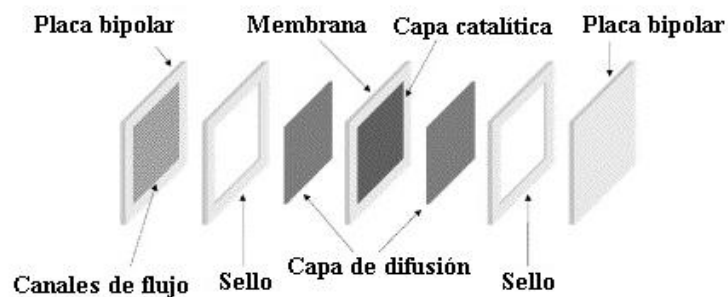


Figura 1.1.5. Partes que componen una pila de combustible

Una vez vistos algunos aspectos teóricos de la pila de combustible, vamos a estudiar los elementos que la componen. Si adquiriéramos una pila de combustible de membrana intercambiadora de protones comercial, nos encontraríamos una serie de elementos o celdas iguales unidos (o apilados)

entre sí cuyo número variará en función de la potencia que sea capaz de suministrar nuestra pila de combustible. A su vez cada uno de estos elementos está compuesto de diversas partes (figura 1.1.5.): las placas bipolares, los electrodos (ánodo y cátodo) y entre ellos el electrolito que en las PEMFC se trata de una membrana polimérica. El conjunto membrana- electrodos es lo que se denomina MEA (Membrane Electrode Assembly) y constituye el corazón de la PEMFC. Cada MEA suministra entorno a 0.7 V, por eso con el fin de conseguir el voltaje deseado se conectan un conjunto de MEA's en serie a través de las placas bipolares. El apilamiento de un conjunto de MEA's se conoce como *stack* de pilas de combustible.

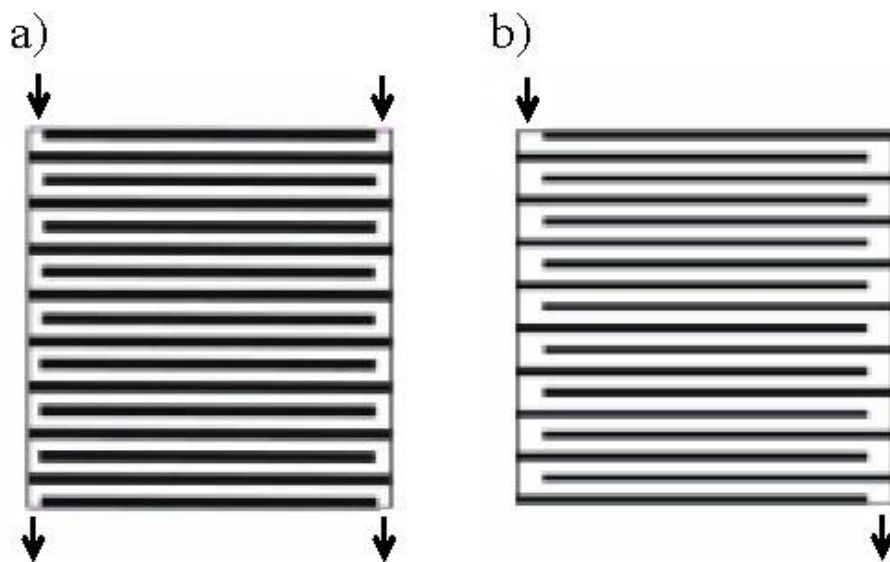


Figura 1.1.6. Diseño de los canales de flujo de una placa bipolar; en cascada (a) y en serpentín (b)

La placa bipolar, es una parte esencial de la pila de combustible, tiene que realizar una serie de funciones: conectar eléctricamente ánodo y cátodo de dos MEA's sucesivas, para que los electrones puedan fluir de uno a otro; alimentar el combustible al ánodo de una MEA y el oxígeno al cátodo de la MEA posterior y, en algunas ocasiones, la placa bipolar tiene que contribuir a eliminar el calor generado durante el funcionamiento de la pila, mediante el paso de un fluido refrigerante por su interior. Todo esto hace que la placa bipolar requiera un cuidadoso diseño, para el óptimo funcionamiento de la

pila. El material que se elige normalmente para su construcción es grafito, ya que ofrece una conductividad eléctrica aceptable, además de un mecanizado fácil y bajo peso. También pueden hacerse de metales y aleaciones, que presentan una conductividad eléctrica superior, con la desventaja de aumentar el peso y la necesidad de tener que aplicarles un recubrimiento para evitar la corrosión en el ambiente de la pila, con el consiguiente aumento del coste del proceso de fabricación. Otros materiales que se pueden utilizar son: metales espumados, composites basados en polímeros termoestables y grafito y sistemas poliméricos conductores extrínsecos, es decir una carga es la que dota de conductividad eléctrica al sistema. El diseño de placa bipolar más aceptado es el planar, se trata de una placa fina con surcos o canales mecanizados por ambas caras, a través de los cuales se consigue que los gases lleguen a toda la superficie de los electrodos. El diseño de los canales en la placa bipolar (puntos cuadrados, serpentín, canales interdigitales, cascada,...) y su geometría (cuadrados, redondos,...) influyen de manera crucial en el funcionamiento de la pila, ya que de ello depende que el gas llegue correctamente a toda la superficie del electrodo y que así sea realmente aprovechada [5, 6]. Todos estos factores que hay que tener en cuenta a la hora de construir una placa bipolar hacen que ésta contribuya de forma significativa al coste total de la pila. En la figura 1.1.6. se puede ver representadas dos diseños de los canales de flujo de una placa bipolar.

Los electrodos ya sabemos que son parte integrante de la MEA, es el lugar donde van a producirse las reacciones electroquímicas y, por tanto, donde encontramos el catalizador. El electrodo que funciona como ánodo tiene que recibir el combustible, estar en contacto con el electrolito que recoge los protones producidos y conducir los electrones hasta la placa bipolar. De la misma manera, el cátodo tiene que recibir el oxígeno, estar en contacto con el electrolito que le proporciona los protones y recoger los electrones que le llegan desde la placa bipolar. Las reacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie de los electrodos, por lo que es fácil entender que su área es un factor determinante en el rendimiento de la pila. Este hecho marca el diseño del electrodo, de manera que será tanto más activo cuanto mayor sea la superficie disponible. La manera de conseguir esto

es utilizar como soporte del catalizador un material con una gran superficie específica. Así, el polvo de carbón finamente dividido, que puede tener una superficie activa de cientos de m^2 por cada gramo, se presenta como el candidato ideal. El catalizador más ampliamente utilizado tanto para el ánodo como para el cátodo sigue siendo el platino metal el cual supone una parte muy importante dentro del coste total de la pila de combustible. Por este motivo existen líneas de trabajo dirigidas a la optimización de las técnicas de dispersión del platino en el polvo de carbón para así incorporar únicamente lo necesario. Otros grupos de investigación dirigen sus esfuerzos hacia el desarrollo de nuevos catalizadores basados en aleaciones de menor coste que el platino, con mayor actividad catalítica y/o mayor tolerancia al monóxido de carbono [7, 8]. También en ocasiones, con el fin de facilitar el transporte de los protones generados hasta la superficie del catalizador, el polvo de carbón es impregnado con una disolución del mismo polímero que actúa como electrolito, asegurándose al mismo tiempo un buen contacto entre las partículas catalíticas y el electrolito (figura 1.1.7.).

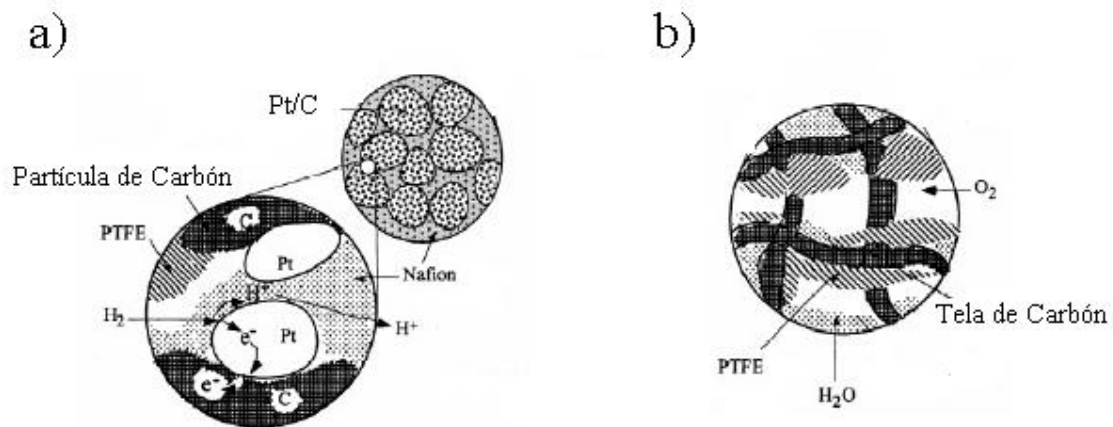


Figura 1.1.7. Partícula de polvo de carbono y ampliación (a). Tela de carbono (b)

Hasta aquí hemos descrito lo que se conoce como capa catalítica, polvo de carbono finamente dividido con partículas de catalizador dispersas, que supone la parte del electrodo en contacto directo con la membrana. La otra parte la constituye la llamada capa difusora, encargada de dar al electrodo consistencia física. Además, la capa difusora cumple otras funciones como son

difundir el gas desde los canales de la placa bipolar hasta la capa catalítica; establecer la conexión eléctrica entre la placa bipolar y la capa catalítica y transportar el agua que se produce en la superficie de la capa catalítica hasta los canales de la placa bipolar para que sea arrastrada con la corriente de salida del gas. Tradicionalmente, la capa difusora es papel o tela de carbón, ligeramente impregnado de politetrafluoretileno (PTFE Teflon®), de naturaleza hidrofóbica, para facilitar la evacuación del agua generada hacia los canales de la placa bipolar (figura 1.1.7).

La membrana intercambiadora de protones actúa como electrolito transportando los protones generados en el ánodo hasta el cátodo, por lo que ha que poseer una alta conductividad protónica. Además, tiene que tratarse de un material aislante eléctrico para impedir que los electrones pasen a su través y también ser impermeable tanto al combustible como al oxígeno, alimentados en ánodo y cátodo, respectivamente. Debe ser resistente química y mecánicamente en las condiciones de funcionamiento de la pila y se ha de poder obtener a bajo coste en forma de películas de bajo espesor.

La mayoría de las pilas de combustible comerciales utilizan un electrolito polimérico desarrollado por DuPont TM en los años sesenta, llamado Nafion®.

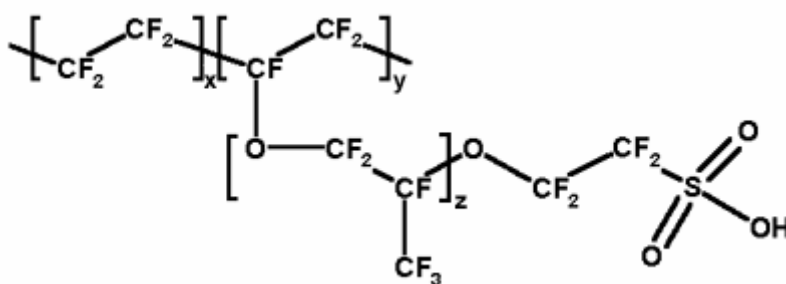


Figura 1.1.8. Estructura química de Nafion®

La estructura química de Nafion® (figura 1.1.8.) consiste en una cadena polimérica principal de politetrafluoroetileno (PTFE) de naturaleza hidrofóbica, responsable de su estabilidad mecánica y cadenas laterales unidas por enlaces éter y finalizadas con grupos sulfónicos que poseen naturaleza hidrofílica y que son las responsables del transporte iónico. Estos grupos sulfónicos son capaces de desprotonarse dotando al polímero de conductividad iónica. Es de esperar una estructura compleja en la que puedan

coexistir dominios hidrofílicos, dentro de una matriz hidrofóbica. La existencia de agregados formados por los restos iónicos, llamados corrientemente en la bibliografía *clusters* (racimos) se pone de manifiesto mediante dispersión de Rayos X a bajos ángulos (SAXS) [9]. La manera en la que coexisten los *clusters* con el esqueleto hidrofóbico no está hoy en día totalmente entendida, sin embargo, se han propuesto diversos modelos que tratan de esquematizarla:

El modelo de Gierke *et al.* (*The Gierke Cluster Network Model*) propone que los agregados iónicos forman dominios esféricos separados de la matriz fluorocarbonada. Además, existen canales que conectan estos dominios, creándose así una red de micelas invertidas [9, 10]. La figura 1.1.9. esquematiza la idea de este modelo.

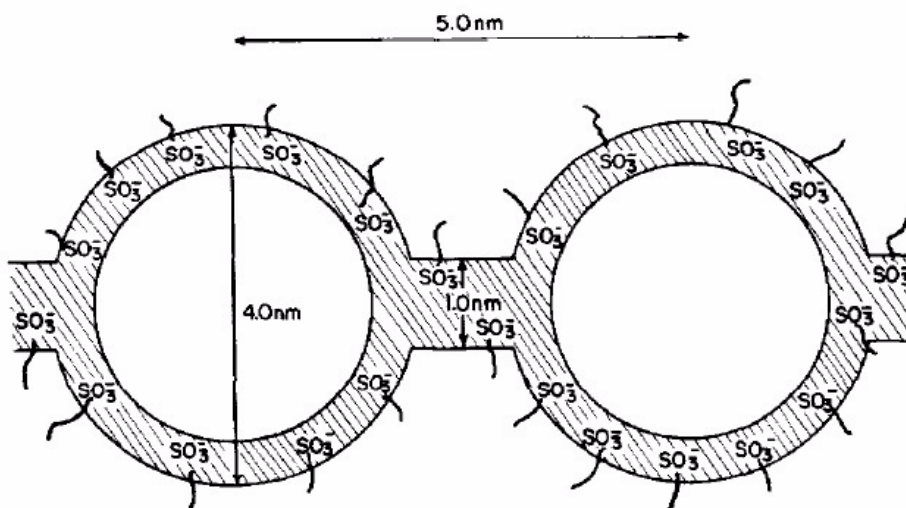


Figura 1.1.9. Esquema del modelo de Gierke *et al.* (*The Gierke Cluster Network Model*)

El modelo de Yeager y Steck (*The Yeager Three Phase Model*), se presenta esquematizado en la figura 1.1.10. Este modelo propone la existencia de tres regiones constituidas por: A, el esqueleto fluorocarbonado semicristalino; C, los agregados iónicos hidrofílicos y una región interfacial hidrofóbica amorfa en la que coexisten las cadenas laterales, grupos sulfónicos y agua, B.

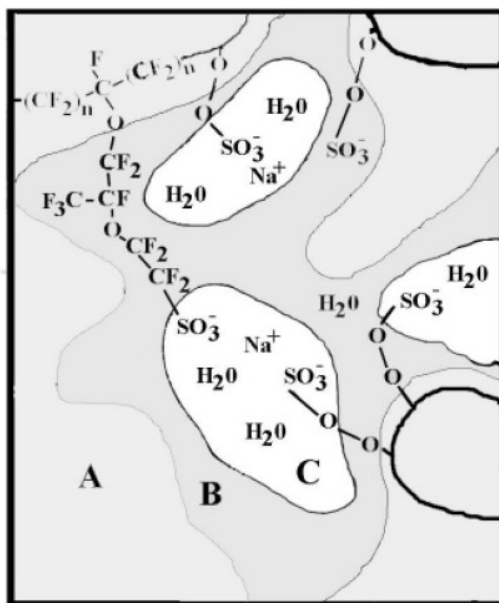


Figura 1.1.10. Esquema del modelo de Yeager y Steck (*The Yeager Three Phase Model*)

Recientemente, mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) se ha podido demostrar la existencia de regiones hidrofílicas e hidrofóbicas, apoyando la existencia de agregados iónicos. Además se ha observado que las regiones hidrofílicas presentan tamaños superiores que los propuestos por SAXS, lo que hace suponer, que los agregados iónicos forman a su vez estructuras aglomeradas, capaces de absorber grandes cantidades de agua [11].

El mecanismo de transporte de los protones de un lado a otro de la membrana ha sido también estudiado. Debido a que el transporte de protones se ve favorecido al aumentar la hidratación de la membrana y además la conductividad varía muy ligeramente con la temperatura, el mecanismo de Grotthuss es el más aceptado [12, 13]. Este mecanismo propone que en realidad hay una reorganización de los átomos de manera que el protón se va trasladando de molécula en molécula de agua, unidas por enlaces de hidrógeno. Sería equivalente a que el protón fuera saltando sobre las moléculas de agua. Éstas se encuentran en las regiones hidrofílicas que forman los agregados de grupos sulfónicos.

Como puede verse, Nafion® ha sido y es un material extensamente estudiado y, en principio, con las propiedades eléctricas, químicas y mecánicas necesarias para funcionar correctamente como electrolito en

PEMFC. Sin embargo la experiencia acumulada de su uso ha contribuido a determinar tanto las desventajas que presenta su utilización como la necesidad de conseguir mejoras en la propia membrana o incluso, como solución más drástica, lograr reemplazar a Nafion® por nuevas membranas con mejores prestaciones.

1.2 Membranas para pilas de combustible. Antecedentes y situación actual

Actualmente la membrana que se emplea en las pilas de combustible comerciales sigue siendo Nafion®, a pesar de sus limitaciones. Algunas de estas limitaciones se describen a continuación:

- ❑ Baja eficiencia
- ❑ Baja temperatura de trabajo
- ❑ Alto coste
- ❑ Escasa durabilidad
- ❑ Nula flexibilidad de operación con otros combustibles

EFICIENCIA

En las PEMFC la eficiencia (η) se puede calcular según la siguiente ecuación [4]:

$$\eta = \mu_f \frac{V_c}{1,48} \cdot 100\% \quad / 1.2.1/$$

donde 1,48 se corresponde con el potencial que suministraría la pila si toda la energía calorífica que contiene el hidrógeno se transformara en energía eléctrica, resultado de aplicar la ecuación / 1.1.4/, pero utilizando la entalpía de formación de agua en fase líquida a partir de hidrógeno y oxígeno, $\overline{\Delta h_f} = -285,84 \text{ kJ/mol}$, en lugar de la energía libre de Gibbs, ya que con esta última se podría obtener una eficiencia límite muy cercana al 100% y no sería útil; μ_f es el coeficiente de uso de combustible, tiene en cuenta que parte del combustible puede pasar sin ser utilizado y V_c el potencial real de la pila.

Como hemos visto, son diversas causas las que producen una pérdida de potencial en la pila, lo que se traduce en una eficiencia menor, según la ecuación / 1.2.1/. Si nos centramos en el electrolito, hemos visto que resultan determinantes las pérdidas óhmicas. Para conseguir minimizar las pérdidas de potencial causadas por el electrolito es necesario desarrollar membranas poliméricas que posean una alta conductividad iónica y un bajo espesor.

DuPont ofrece diferentes tipos de membranas Nafion®; en la tabla 1.2.1. se especifica el espesor de cada una y el peso equivalente (equivalent weight EW), que da una idea de la conductividad iónica de la membrana, de manera que a mayor EW, existe un menor número de grupos sulfónicos por

cada gramo de polímero, lo que se traduce en una menor conductividad iónica. Con la excepción de NR-111 y NR-112 las membranas Nafion® se obtienen mediante extrusión seguida de obtención de película al salir de la boquilla de la extrusora (extrusion-cast film). La obtención de NR-111 y NR-112 se realiza mediante evaporación de una disolución de Nafion® sobre una superficie plana (solution-cast film), consiguiéndose de esta manera espesores menores [14].

TABLA 1.2.1. Espesor y EW de algunas membranas de Nafion®

Membrana	Espesor (μm)	EW (g/meqSO_3^-)
NE-1135	89	1100
N-115	127	1100
N-117	178	1100
NE-1110	254	1100
NR-111	25	1100
NR-112	51	1100
N-1035	89	1000
N-105	127	1000

En la figura 1.2.1. se muestran las curvas de polarización obtenidas para tres membranas de Nafion® con distinto espesor, N-112, N-1135 y N-115. Puede verse cómo a medida que disminuye el espesor, la curva de polarización se desplaza a potenciales mayores, lo que se traduce en eficiencias superiores, según la expresión / 1.2.1/.

El mismo efecto produce la conductividad iónica de la membrana; si aumenta la conductividad iónica, la resistencia iónica de la membrana es menor, se consiguen potenciales mayores y con ello, mayores eficiencias en la pila.

Se han realizado mejoras en la membrana de Nafion®, sin embargo, la eficiencia de las membranas de Nafion® se considera aún mejorable.

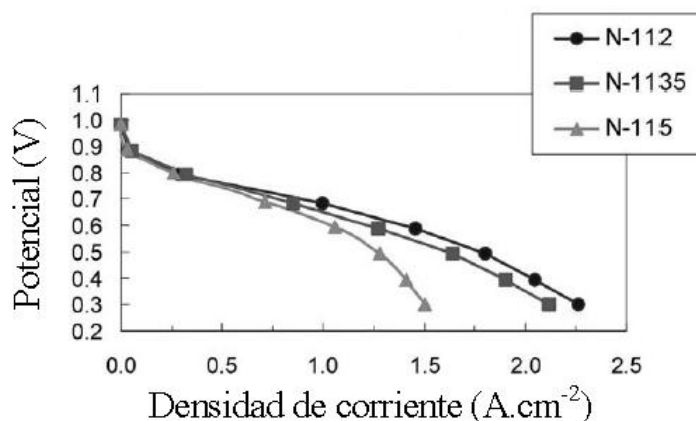


Figura 1.2.1. Curvas de polarización de algunas membranas de Nafion®

TEMPERATURA DE TRABAJO DE LA PILA

La temperatura influye positivamente en la eficiencia de la pila ya que al aumentar la temperatura, aumenta también la cinética de las reacciones en los electrodos. Además, es de suponer que tenga lugar una disminución de la resistencia interna de la pila con el aumento de la temperatura, lo que reduciría las pérdidas óhmicas de potencial comentadas anteriormente. Sin embargo, cuando se utiliza como electrolito Nafion® surge el problema de la deshidratación al elevar la temperatura por encima de 80°C. A esta temperatura la membrana Nafion® empieza a perder moléculas de agua que, como ya sabemos, son indispensables para el transporte de los protones. El resultado de esta deshidratación es una pérdida de potencial.

Además de las ventajas ya descritas que supone el aumento de la temperatura de trabajo de la pila, hay que añadir el hecho de que a mayores temperaturas, el platino en el ánodo, utilizado como catalizador, se hace más resistente al monóxido de carbono (CO). Se ha observado una pérdida de eficiencia brusca a altas densidades de corriente cuando se trabaja a temperaturas por debajo de 80°C y se alimenta la pila con hidrógeno que contiene un nivel de impurezas superior a 10 ppm de CO. El hidrógeno se obtiene generalmente por reformado de hidrocarburos y el CO constituye una impureza corriente, sin embargo se trata de un veneno para el Pt cuando se trabaja a bajas temperaturas. La posibilidad de trabajar con hidrógeno de

inferior pureza, al aumentar la temperatura, repercutiría directamente en la disminución de los costes de obtención del hidrógeno [15].

El aumento de temperatura también mejora el funcionamiento de la pila al facilitar la disipación del calor generado y reducir los problemas asociados con el mantenimiento del agua.

En este sentido, es necesario el desarrollo de membranas poliméricas que no pierdan su actividad a temperaturas por encima de 80°C, a diferencia de Nafion®.

COSTE

Para que las pilas de combustible resulten una alternativa real a los sistemas utilizados actualmente, se estima necesario alcanzar costes alrededor de 30 €/kW, muy lejanos a los 4000 €/kW que supone hoy en día un sistema alimentado por una pila de combustible. A la hora de reducir costes, la MEA es el principal objetivo, siendo necesario reducir la carga de platino en el electrodo hasta 0,2 mg_{Pt} cm⁻² y emplear membranas poliméricas de bajo coste (<20 €/m²), sin perder con ello prestaciones [16].

Esto hace necesario desarrollar nuevas membranas poliméricas que puedan reemplazar a Nafion®, que actualmente presenta un coste muy superior al necesario para cumplir los requisitos económicos que impone el mercado energético; como ejemplo se cita el precio de dos membranas Nafion® de distinto espesor: N-117 (≈ 2000 \$/m²); N-112 (≈ 1600 \$/m²).

Hay que señalar que la disminución de costes de los elementos que componen la MEA no es suficiente para alcanzar niveles competitivos. En este sentido es necesario que exista una demanda de pilas de combustible en el mercado tal que implique la fabricación de éstas en serie, lo que conllevaría la reducción de costes extra necesaria.

DURABILIDAD

Se estima que los materiales que componen la pila de combustible tienen que ser capaces de operar durante unas 5000 horas para que resulten rentables. Es necesario mejorar en este aspecto la membrana de Nafion®, ya que presenta una baja ciclabilidad, la eficiencia de la pila decae con el tiempo de operación.

FLEXIBILIDAD DE COMBUSTIBLES

Ya se ha comentado que una PEMFC puede ser alimentada con hidrógeno o metanol como combustibles. El interés por el metanol surge por diversos factores: la tecnología de producción de metanol está totalmente establecida, además al tratarse de un líquido que se almacena a presión y temperatura ambiente, su manipulación resulta menos complicada que en el caso del hidrógeno, combustible gaseoso y de molécula muy pequeña, que lo hace difícil de almacenar y transportar. Otra gran ventaja del metanol está en el hecho de que podrían aprovecharse las actuales instalaciones de transporte y almacenamiento de gasolina, con el consiguiente ahorro en infraestructuras.

Sin embargo, las DMFC's presentan una serie de limitaciones, en cuanto a los elementos que las componen. Por un lado, la lenta cinética de oxidación de metanol hace necesario el desarrollo de catalizadores más activos. A lo que hay que sumar el llamado *cross-over* de metanol, que hace referencia a la permeabilidad del electrolito al metanol. El metanol, alimentado en el ánodo, puede atravesar la membrana polimérica hasta el cátodo, donde puede experimentar la oxidación, haciendo que la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo disminuya y por consiguiente la eficiencia de la pila, además de constituir un gasto extra de combustible.

En este sentido es importante desarrollar membranas poliméricas que puedan sustituir a Nafion® para su aplicación en DMFC's, ya que la alta permeabilidad a metanol que presenta, dificulta su utilización.

Además de todo lo comentado, hay que señalar que la síntesis química de Nafion®, en cuanto a seguridad y coste, únicamente es viable en laboratorios especializados. Como se ha visto son muchas las limitaciones que hay que abordar en el desarrollo de nuevas membranas poliméricas que sustituyan a Nafion®, esto hace que la investigación en este campo sea extensa. Las distintas líneas de investigación dirigidas al desarrollo de nuevas membranas se pueden clasificar según cuatro grandes grupos:

- Polímeros perfluorosulfonados
- Polímeros de injerto
- Polímeros con anillos aromáticos en la cadena principal
- Elastómeros termoplásticos sulfonados

Dentro del grupo de los polímeros perfluorosulfonados se encuentra Nafion®, descrito anteriormente, al cual se suman polímeros semejantes desarrollados por diversas compañías de la industria química: Dow Chemical (Dow®), Asahi Glass (Flemion®) y Asahi Chemical (Aciplex®).

En la figura 1.2.2. se muestra la estructura química general para todos ellos. Se diferencian en la longitud de la cadena lateral que contiene el grupo sulfónico (m y n) y en el EW. En el caso de Flemion® el grupo iónico es un grupo carboxílico ($-\text{COO}^-$), a diferencia del grupo terminal sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) en el resto de los casos. Se caracterizan por tener una buena resistencia química, sin embargo presentan desventajas similares a Nafion®, en cuanto a su alto coste y a la necesidad de laboratorios especializados para su preparación. Además la membrana desarrollada por Dow Chemical es pobre mecánicamente y requiere mejoras para su comercialización [17- 19].

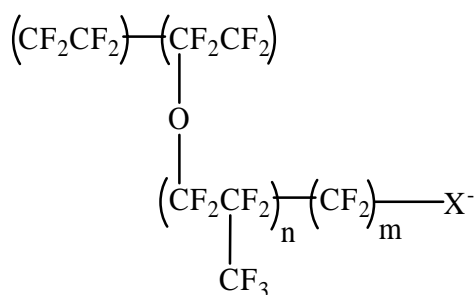


Figura 1.2.2. Estructura química general de los polímeros perfluorosulfoandos

Los polímeros de injerto se basan en una cadena hidrocarbonada en la que se injertan cadenas de un polímero que contiene grupos iónicos [20]. La longitud de las cadenas injertadas, así como la densidad de éstas son los factores que controlan el tamaño y número de los dominios iónicos. Hay una gran variedad de este tipo de polímeros cuya estructura general aparece esquematizada en la figura 1.2.3. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son PS-g-macPSS el cual se basa en una cadena principal de poliestireno (PS) con cadenas de poliestireno sulfonado (PSS) injertadas; injertos de PSS sobre una cadena principal de poliacrilonitrilo (PAN); ETFE-g-PSSA, basado en el injerto de PSS sobre una cadena del copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE) [21]; PVDF-g-PSSA, PSS injertado sobre polifluoruro de vinilideno (PVDF) [22];... Como puede verse el injerto más común es en la mayoría de

los casos el PSS, encontrándose más variedad en la naturaleza de la cadena principal.

Los polímeros que presentan anillos aromáticos en la cadena principal se caracterizan por tener una alta resistencia mecánica y rigidez; son estables frente a los agentes químicos y frente al calor; son económicos y mantienen la estabilidad dimensional por encima de los 100 °C. Estas características los hacen posibles candidatos como electrolitos en PEMFC capaces de funcionar a temperaturas más altas con las ventajas que, como hemos visto, ello supone.

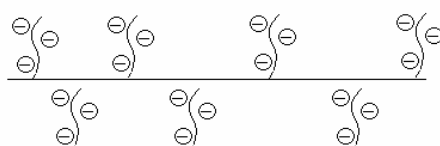


Figura 1.2.3. Esquema de los polímeros de injerto

Dentro de este grupo se encuentran, por ejemplo, las poliéter sulfonas [23] y las poliéter cetonas [24]. La conductividad protónica en estos polímeros se consigue introduciendo un grupo sulfónico en el anillo aromático, lo cual se puede realizar bien por copolimerización directa de monómeros sulfonados o bien modificando el polímero con un agente sulfonante (ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico concentrado o fumante). Esta última vía impide que la sulfonación tenga lugar en las posiciones desactivadas electrónicamente del anillo [17, 18]. En la figura 1.2.4. se presentan algunas estructuras químicas de este tipo de polímeros.

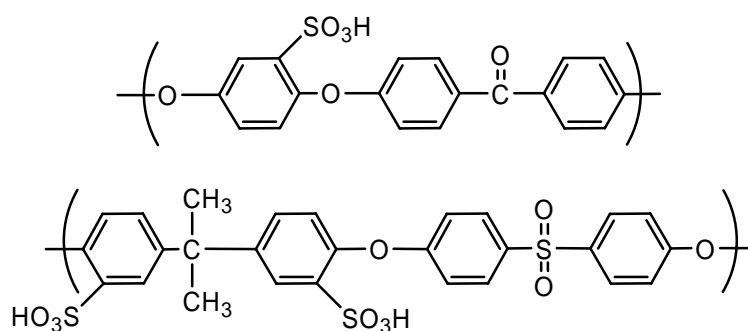


Figura 1.2.4. Poliéter cetona sulfonada (arriba) y Poliéter sulfona sulfonada (abajo)

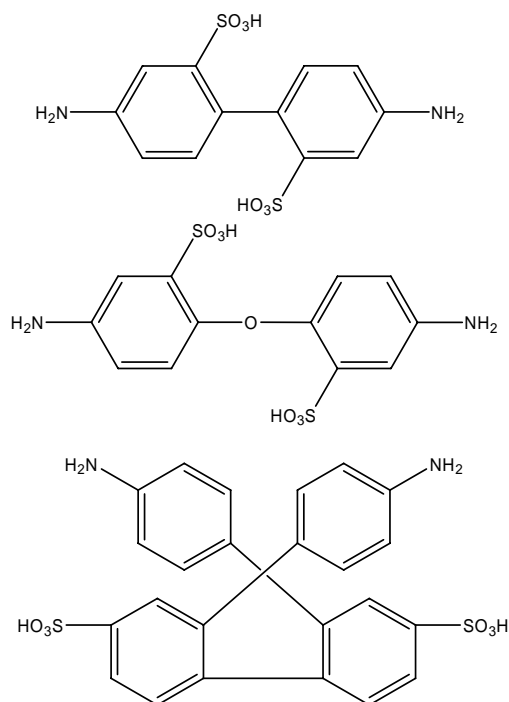


Figura 1.2.5. Diaminas sulfonadas

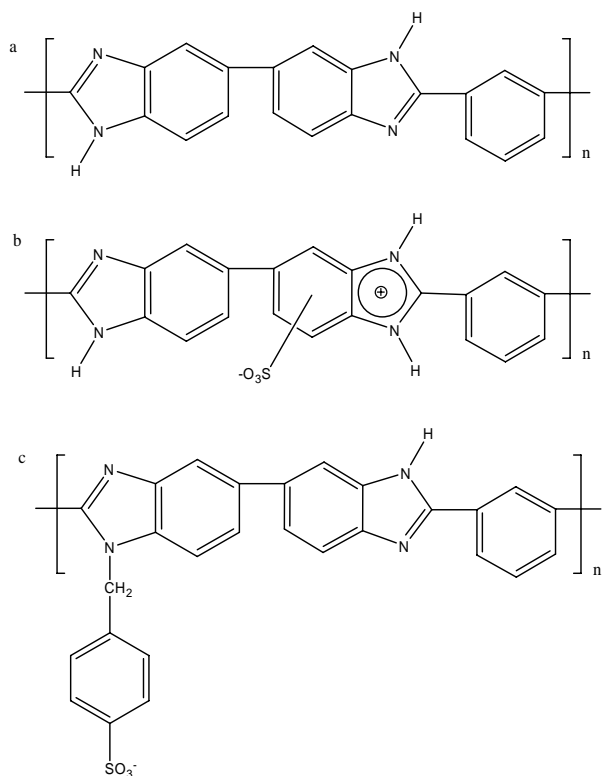


Figura 1.2.6. PBI (a), PBI sulfonado (b) y PBI modificado con bromobencilsulfonato (c).

Dentro de este grupo se encuentran también las polímidas sulfonadas [24]. Su aplicabilidad en PEMFC no está del todo clara debido a su baja solubilidad, que dificulta la preparación de membranas, sin embargo siguen

siendo estudiadas. Se preparan por policondensación de diaminas con grupos sulfónicos en su estructura y dianhidridos. En la figura 1.2.5. se presentan una serie de diaminas sulfonadas que se emplean en la preparación de poliimidas sulfonadas [17, 18].

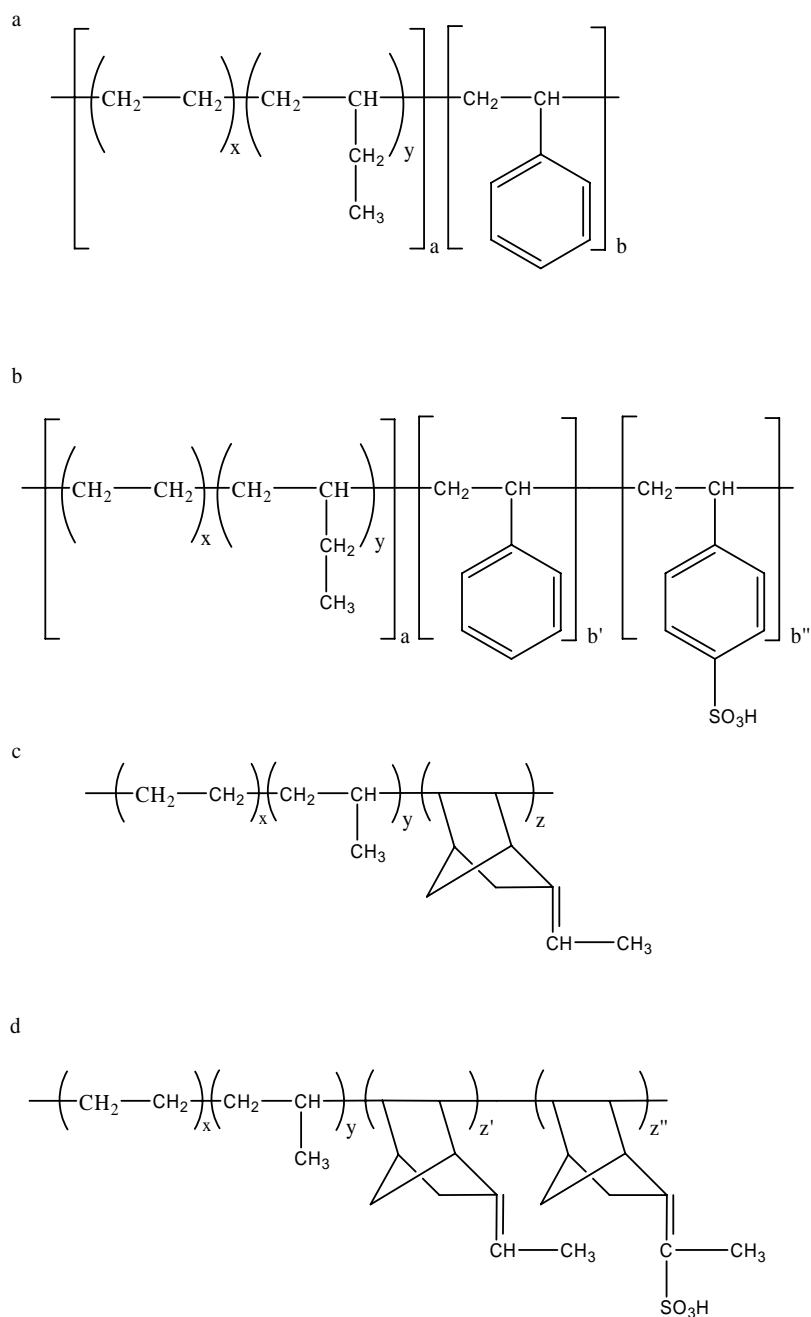


Figura 1.2.7. Estructura HSBS (a), HSBS sulfonado (b), EPDM (c) y EPDM sulfonado (d)

Otro polímero con anillos aromáticos en la cadena principal es el polibencimidazol (PBI) [26]. Básicamente son tres las formas de emplear este polímero como intercambiador de protones: mediante sulfonación, dopado

con ácido fosfórico y también modificándolo con bromobencilsulfonato. Esta última vía permite controlar el grado de sulfonación. En la figura 1.2.6. se muestran las estructuras del PBI sin modificar, sulfonado y modificado con bromobencilsulfonato [17, 18].

Otro grupo de polímeros capaces de ser sulfonados y funcionar como electrolitos en PEMFC son aquellos basados en copolímeros de bloque de naturaleza elastomérica [17] como son EPDM (etileno- propileno- dieno terpolímero) y HSBS (estireno- butadieno hidrogenado- estireno). Las estructuras de estos copolímeros sin modificar y sulfonados se muestran en la figura 1.2.7.

El grupo de Materiales Compuestos y Electroactivos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), en el que se realiza esta tesis doctoral, tiene una gran experiencia en este tipo de polímeros, adquirida gracias al trabajo realizado durante años en la preparación de nuevas membranas para PEMFC basadas en EPDM y HSBS [27- 41].

La reacción de sulfonación de estos polímeros con el agente sulfonante puede llevarse a cabo de manera homogénea o heterogénea. En la reacción homogénea tanto el polímero como el agente de sulfonación se encuentran disueltos en el medio de reacción. Una vez conseguida la modificación del polímero, éste se aísla y se procede a preparar la membrana, generalmente mediante disolución del polímero sulfonado y posterior evaporación del disolvente (*casting*). En el caso de la reacción heterogénea, en primer lugar se prepara una membrana del polímero sin modificar, generalmente mediante la técnica de moldeo por compresión y, seguidamente, se sumerge en una disolución donde se encuentra el agente de sulfonación; se tiene así el polímero en estado sólido y el agente de sulfonación disuelto en el medio de reacción.

Los resultados obtenidos hasta el momento con este tipo de polímeros en cuanto a conductividad, resistencia mecánica, permeabilidad de metanol y funcionamiento en monocelda son muy esperanzadores. Este ha sido uno de los motivos que nos han llevado a escoger el copolímero HSBS para seguir profundizando en su estudio en este trabajo.

Todos los nuevos desarrollos de membranas comentados hasta ahora, permiten a su vez variaciones a la hora de preparar la membrana para su uso en PEMFC. Estas variaciones contribuyen a mejorar diversas limitaciones que aparecen durante su operación. Limitaciones tales como falta de resistencia mecánica, deshidratación, baja conductividad, baja temperatura de operación... pueden ser superadas mediante la preparación de mezclas con otros polímeros [37], la síntesis de membranas híbridas mediante la introducción de partículas de sílice (que a su vez pueden estar organofilizadas) [39] o de fosfato de Zirconio [42- 44], la utilización de ácidos inorgánicos como dopantes [45] o también el empleo de una matriz microporosa polimérica como soporte del electrolito [46]. Todas estas posibilidades hacen que la investigación en este campo sea muy extensa y variada.

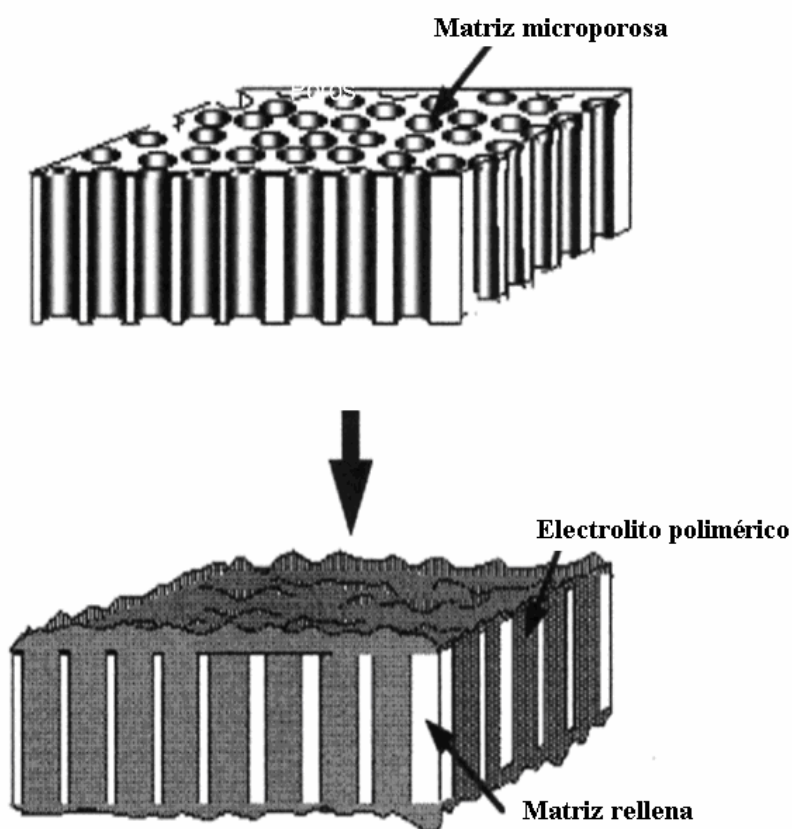


Figura 1.2.8. Membrana de poro relleno

La introducción de un electrolito polimérico en el interior de una matriz microporosa surge dentro del marco de la tecnología de separación de

líquidos, donde la eficacia de este tipo de membranas está ya ampliamente demostrada. La matriz restringe el hinchamiento del electrolito lo que le confiere una mayor selectividad en la separación de mezclas de compuestos orgánicos y agua. Aplicadas a la tecnología PEMFC, como otra alternativa más a los electrolitos utilizados actualmente, se pretende que introduzcan mejoras que reduzcan e incluso eliminen las limitaciones ya comentadas.

La figura 1.2.8. muestra un esquema de este tipo de membranas, conocidas en la literatura como membranas electrolíticas de poro relleno (*pore-filling electrolyte membranes*). El electrolito polimérico, se introduce en el interior de la matriz, que puede ser de naturaleza también polimérica (polietileno (PE), polipropileno (PP), PTFE, PVDF,...) o inorgánica (óxido de circonio, fibra de vidrio,...). En todos los casos, la matriz actúa como un componente inerte al transporte de protones a través de la membrana, únicamente tiene una función estructural mientras que el electrolito polimérico es el que verdaderamente actúa como intercambiador de protones.

Las membranas de poro relleno constituyen la base del estudio de esta tesis doctoral. En el Capítulo 3 se incluye una descripción más detallada de las características que presentan.

1.3 Objetivos del trabajo

El objetivo principal que se persigue en este trabajo es el desarrollo de membranas poliméricas electrolíticas de poro relleno para su uso como electrolitos en PEMFC, con el fin de conseguir materiales con mejores prestaciones que las ofrecidas por las actuales membranas comerciales Nafion®. Para ello se van a preparar membranas basadas en una matriz microporosa de PE y dos electrolitos: una disolución comercial de Nafion® y el electrolito preparado a partir de la sulfonación en fase homogénea del copolímero comercial HSBS.

El trabajo ha sido estructurado de la siguiente forma:

- ☆ Preparación del electrolito basado en el copolímero comercial HSBS, mediante sulfonación homogénea y posterior caracterización microestructural y eléctrica del polímero sulfonado (S-HSBS)
- ☆ Tratamiento de la matriz microporosa de PE por el método de plasma con el fin de conseguir un buen recubrimiento de los diferentes electrolitos poliméricos
- ☆ Incorporación de los electrolitos poliméricos Nafion® y S-HSBS en el interior de la matriz microporosa de PE
- ☆ Caracterización microestructural de las membranas electrolíticas de poro relleno obtenidas
- ☆ Caracterización eléctrica de las membranas y viabilidad de su uso como electrolito en PEMFC a través del estudio de su comportamiento en monocelda

1.4 Bibliografía

1. *Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático*, 1997.
2. *"DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development"* A.S. Aricò, S. Srinivasan and V. Antonucci Fuel Cells, 1, N°2 (2001).
3. *"Fuel Cells: Principles, Types, Fuels and Applications"* Linda Carrette, K. Andreas Friedrich, Ulrich Stimming, Chemphyschem, 1, 162-193, 2000.
4. *"Fuel Cell System explained"* James Larminie, Andrew Dicks, John Wilwy & Sons, Ltd. (2002).
5. *"Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experiments and numerical simulation studies"* F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, C. Martín, A. Pascau, Journal of Power Sources 144, 54- 66, 2005.
6. *"Imaging of gas flow through a porous medium from a fuel cell bipolar plate by laser- induced fluorescence"* A. Lozano, F. Barreras, L. Valiño, C. Marín, Exp Fluids 42, 301- 310, 2007.
7. *"Amorphous $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{(1-x)}Y_x$ ($Y = Sn, Ru$; $x = 0\%, 0.4\%$) modified carbon paste electrodes and their role in the electrochemical methanol deprotonation and CO oxidation process"* J. Barranco, A.R. Pierna, Journal of Non- Crystalline Solids 353, 851- 854, 2007
8. *"Bifunctional amorphous alloys more tolerant to carbon monoxide"* J. Barranco, A. R. Pierna, Journal of Power Sources 169, 71- 76, 2007.
9. *"State of understanding of Nafion"* Kenneth A. Mauritz and Robert B. Moore, Chemical Reviews, 104, 4535-4585, 2004.
10. *"Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes"* William Y. Hsu and Timothy D. Gierke, Journal of Membrane Science, 13, 307- 326, 1983.
11. *"In situ rehydration of perfluorosulphonate ion-exchange membrane studied by AFM"* P.J. James, T.J. McMaster, J.M. Newton, M.J. Miles, Polymer 41, 4223-4231, 2000.

12. *"Aqueous pore structure and proton dynamics in solvated Nafion membranes"* D. Seeliger, C. Hartnig, E. Spohr, *Electrochimica Acta* 50, 4234-4240, 2005.
13. *"Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes"* Tatsuhiro Okada, Gang Xie, Oddva Gorseth, Signe Kjelstrup, Norito Nakamura and Tomoaki Arimura, *Electrochimica Acta*, 43, 3741-3747, 1998.
14. *"Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells"* Shoibal Banerjee, Dennis E. Curtin, *Journal of Fluorine Chemistry* 125, 1211-1216, 2004.
15. *"Fuel Cells and Their Applications"* Karl Kordesch, Günter Simader Weinheim: VCH, 1996.
16. *"Hidrógeno y Pilas de Combustible. Estudio de prospectiva"* Juan Antonio Cabrera (CIEMAT), Gotzon Azcarate (INASMET-TECNALIA), Fundación OPTI, 2006.
17. *"Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)"* Michael A. Hickner, Hossein Ghassemi, Yu Seung Kim, Brian R. Einsla and James E. McGrath, *Chemical Reviews* 104, 4587-4612, 2004.
18. *"Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects"* G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochimica Acta* 45, 2403-2421, 2000.
19. *"Los polímeros para la generación de energía eléctrica. Pilas de combustible"* A. Linares, J.L. Acosta, *Revista de Plásticos Modernos*, 74, 244-254, 1997.
20. *"Fuel Cell Performance of Radiation Grafted Sulphonic Acid Membranes"* J. Horsfall, K.V. Lovell, *Fuel Cells* 1, 186, 2001.
21. *"Investigation of grafted ETFE-based polymer membranes as alternative electrolyte for direct methanol fuel cells"* A. S. Aricò, V. Baglio, P. Creti, A. Di Blasi, V. Antonucci, J. Brunea, A. Chapotot, A. Bozzi, J. Schoemans, *Journal of Power Sources* 123, 107-115, 2003.
22. *"Investigation of radiation-grafted PVDF-g-polystyrene-sulfonic-acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cells"* Sara D. Flint, Robert C. T. Slade, *Solid State Ionics* 97, 299-307, 1997.

23. *"Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes"* F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath, *Journal of Membrane Science* 197, 231-242, 2002.

24. *"Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes"* Peixing Xing, Gilles P Robertson, Michael D. Guiver, Serguei D. Mikhailenko, Keping Wang, Serge Kaliaguire, *Journal of Membrane Science* 229, 95-106, 2004.

25. *"Novel sulfonated polyimides as polyelectrolites for fuel cell application. 2. Synthesis and proton conductivity of polyimides from 9,9-bis(4-aminophenyl) fluorine- 2,7- disulfonic acid"* X. Guo, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *Macromolecules* 35, 6707-6713, 2002.

26. *"Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonates benzimidazoles"* J.A. Asensio, S. Borros, P. Gomez-Romero, *Journal of Polymer Science A* 40, 3703-3710, 2002.

27. *"Structural and electrical analysis of ion conducting composites"* A. Linares, J.L. Acosta, *European Polymer Journal* 36, 2551-2558, 2000.

28. *"Synthesis and characterization of ion-conducting polymer systems based on EPDM blends"* H. Bashir, A. Linares, J.L. Acosta, *Journal of Applied Polymer Science* 82, 3133-3141, 2001.

29. *"Studies of sulfonated block copolymer and its blends"* A. Mokrini, J.L. Acosta, *Polymer* 42, 9-15, 2001.

30. *"New ion conducting systems based on star branched block copolymer"* *Polymer* 42, 8817-8824, 2001.

31. *"Heterogeneous sulfonation of blends systems based on hydrogenated poly(butadiene-styrene) block copolymer. Electrical and structural characterization"* H. Bashir, A. Linares, J.L. Acosta, *Solid State Ionics* 139, 189-196, 2001.

32. *"Ionomer composites based on sepiolite/hydrogenated poly(styrene butadiene) block copolymer systems"* Jose Luis Acosta, Luis González, María Carmen Ojeda, Carmen Del Río, *Journal of Applied Polymer Science* 86, 3512-3519, 2002.

33. *"Comparative study of polymer single cells based on sulfonated linear and star butadiene-styrene block copolymer electrolyte membranes"* A. Mokrini, J.L. Acosta, Journal of Applied Polymer Science 83, 367-377, 2002.
34. *"Proton conducting materials base on thermoplastic elastomers silica composites"* J.L. Acosta, L. González, M.C. Ojeda, C. del Río, Journal of Applied Polymer Science 90, 2715-2720, 2003.
35. *"Polymer proton conducting systems based on commercial polymer I. Synthesis and characterization of hydrogenated styrene-butadiene block copolymer and isobutylene isoprene rubber systems"* A. Nácher, P. Escribano, C. del Río, A. Rodríguez, J.L. Acosta, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 41, 2809-2815, 2003.
36. *"Synthesis and characterization of new ion conductors based on butadiene styrene copolymers"* A. Mokrini, C. Del Río, J.L. Acosta, Solid State Ionics 166, 375-381, 2004.
37. *"Polymeric Proton Conducting Systems Based on Comercial Elastomers II. Synthesis and Microstructural Characterization of Films Based on HSBR/EPDM/PP/PS/Silica"* P.G. Escribano, A. Nácher, C. Del Río, L. González, J.L. Acosta, Journal of Applied Polymer Science, 93, 2394-3402, 2004.
38. *"New proton conducting polymer membranes based on EPDM and branched HPBS"* H. Bashir, J.L. Acosta, A. Linares, Journal of Membrane Science 253, 33-42, 2005.
39. *"Hybrid membranes based on block co-polymer ionomers and silica gel. Synthesis and characterization"* C. del Río, J.R. Jurado, J.L. Acosta, Polymer 46, 3975-3985, 2005.
40. *"Preparation and characterization of conducting systems based on EPDM/PE/PS-co-DVB/HSb"* Amelia Linares, Jose L. Acosta, Macromolecular Materials and Engineering 290, 53-59, 2005.
41. *"Proton conducting blends based on polysulfones and elastomers"* A. Linares, J.L. Acosta, S. Rodríguez, Journal of Applied Polymer Science 100, 3474-3482, 2006.

42. *"Preparation and analysis of new proton conducting membranes for fuel cells"* Susanne R. Sogaard, Qian Huan, Peter Lund, Anna Donnadio, Murio Casciola, Eivind M. Skou, Solid State Ionics 178, 493-500, 2007.

43. *"High-temperature DMFC stack operating with non-fluorinated membranes"* Deborah J. Jones, Jacques Rozière, Mathieu Marrony, Fuel Cells Bulletin, 10, 12-15, 2005.

44. *"Nafion 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100°C"* P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan, Electrochimica Acta 47, 1023-1033, 2002.

45. *"A novel H₃PO₄/Nafion-PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells"* Yunfeng Zhai, Huamin Zhang, Yu Zhang, Danmin Xing, Journal of Power Sources 169, 259-264, 2007.

46. *"Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell"* Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, Shin-ichi Nakao, Journal of Membrane Science 214, 283-292, 2003.

CAPÍTULO 2:
SULFONACIÓN DE HSBS:
CINÉTICA DE LA
REACCIÓN,
CARACTERIZACIÓN
MICROESTRUCTURAL Y
ELÉCTRICA DE S-HSBS

2.1 Introducción

Como ya se ha comentado en el Capítulo 1, copolímeros de bloque de naturaleza elastomérica como EPDM y HSBS se presentan como una seria alternativa al uso de Nafion® como electrolito en PEMFC. Como puede observarse en la figura 1.2.7., en ambas estructuras aparecen carbonos aptos de ser sulfonados. La sulfonación es el método más común para dotar a estos copolímeros de la capacidad para transportar protones a su través. Sin embargo no es la única vía, ya que se pueden introducir cargas en el seno de los polímeros que pueden conferir conductividad protónica al material compuesto, como por ejemplo gel de fosfosilicato en polvo ($P_2O_5-SiO_2$) [1].

El grupo de Materiales Compuestos y Electroactivos del ICTP en el que se realiza esta tesis doctoral acumula una larga experiencia en el desarrollo de conductores iónicos basados en HSBS y EPDM sulfonados [2- 16], tanto homogénea [3-5, 7-9, 11] como heterogéneamente [6, 7, 9, 10, 12-16]. A partir de estos copolímeros se han realizado diferentes modificaciones encaminadas principalmente a mejorar sus propiedades mecánicas, tales como la preparación de mezclas con polímeros que contienen anillos aromáticos en la cadena principal (polisulfonas) [16] o polímeros termoplásticos (PP, PE o PS) [3-6, 8, 11-13, 15]. También se ha estudiado la introducción de cargas inorgánicas como sepiolita [7], sílices organofilizadas por el método grafting [9, 12] o por sol-gel [14] que dotan a los copolímeros EPDM y HSBS sulfonados de propiedades interesantes en cuanto al mantenimiento de la hidratación en la membrana.

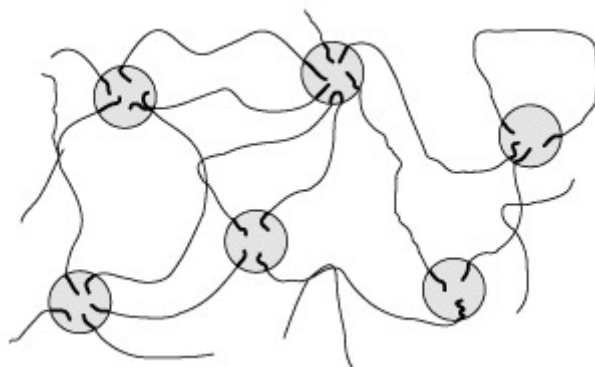


Figura 2.1.1. Estructura de los bloques de estireno y butadieno hidrogenado en el HSBS.

El copolímero HSBS se comporta como elastómero termoplástico debido a su estructura en bloques la cual permite un empaquetamiento de los bloques de estireno dentro de la matriz de polibutadieno hidrogenado (PBH) (figura 2.1.1). Estos empaquetamientos actúan como puntos de entrecruzamiento, impiden que las cadenas fluyan y permiten la recuperación de la forma una vez cesa la deformación. Sin embargo, al tratarse de interacciones físicas y no de enlaces químicos, al aumentar la temperatura desaparecen, adquiriendo el material un comportamiento típico termoplástico. Estas propiedades hacen que los elastómeros termoplásticos puedan ser transformados como si de materiales termoplásticos se tratara, por ejemplo mediante extrusión, calandrado o moldeo, con la ventaja de que el material final se comporta como un elastómero. Estos hechos sitúan a los polímeros elastómeros termoplásticos entre los materiales más ampliamente utilizados [17] en numerosas aplicaciones industriales.

Según varía la proporción de los distintos bloques en el copolímero también se modifica la morfología de HSBS: desde una dispersión de esferas de PS en una matriz de PBH cuando el porcentaje del primero es bajo, hasta la situación inversa, cuando el porcentaje de PS es mayoritario, pasando por diferentes morfologías laminares o de cilindros, tal y como puede apreciarse en la figura 2.1.2. [18, 19].

El HSBS que se utiliza en este trabajo contiene un porcentaje en peso de estireno del 30%, su morfología está basada en cilindros de PS inmersos en una matriz de PBH, tal como esquematiza el segundo dibujo de izquierda a derecha. Estas morfologías han sido observadas por microscopía electrónica

de transmisión (TEM) viéndose que los bloques de PS forman cilindros que se empaquetan en forma hexagonal [20]. Asimismo, se ha constatado cómo la morfología propia del copolímero se puede ver modificada si se somete al material a una deformación [21], así como también al sulfonarlo para dotarlo de capacidad de intercambio iónico [20, 22], sin perderse en ningún caso las interesantes y especiales propiedades que le confiere la separación de fases.

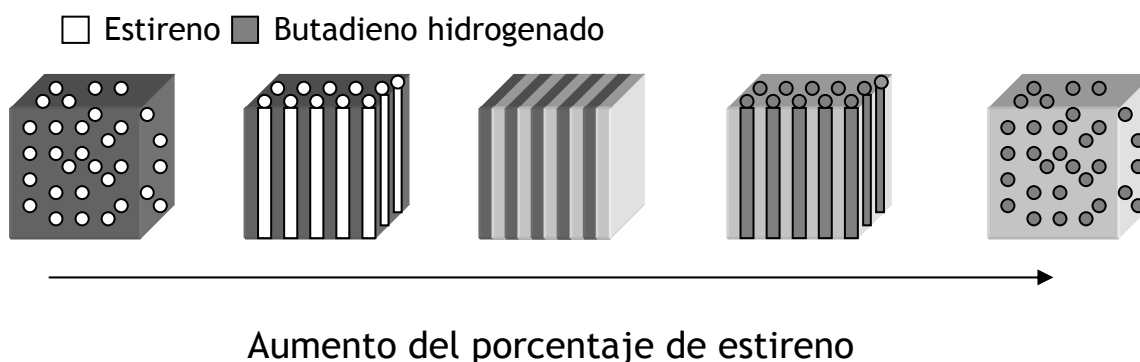


Figura 2.1.2. Morfología del copolímero HSBS en función del porcentaje de estireno

Esta interesante morfología basada en la separación de fases es responsable de que en un medio acuoso, como el que se da en la pila de combustible, el hinchamiento de la fase conductora del protón (el estireno sulfonado, de naturaleza hidrófila) se vea restringido gracias a la otra fase del copolímero (el butadieno hidrogenado, de naturaleza hidrófoba). Esta restricción al hinchamiento hace que la difusión de metanol en este tipo de membranas se reduzca, sin que ello dificulte el transporte protónico a través del material.

Estas características junto al hecho de ser un material económico, la facilidad para sulfonar los anillos aromáticos y para preparar membranas conductoras de bajo espesor, así como los buenos resultados obtenidos hasta el momento en cuanto a conductividad y permeabilidad de metanol han determinado la elección del copolímero HSBS como uno de los electrolitos en las membranas para PEMFC que se van a preparar en este trabajo.

2.2 *Objetivos*

Los objetivos que se persiguen en este capítulo son:

- ✧ Sulfonación del copolímero HSBS. Estudio de la cinética de la reacción.
- ✧ Caracterización microestructural y eléctrica del copolímero sulfonado (S-HSBS) en función del grado de sulfonación.
- ✧ Selección del grado de sulfonación más interesante desde el punto de vista de su uso como membrana intercambiadora de protones para PEMFC.

2.3 Experimental

2.3.1 Materiales

Se ha utilizado un copolímero de bloque lineal de estireno y butadieno hidrogenado (HSBS) en el que las unidades de estireno representan el 30% del peso total del polímero; presenta un peso molecular intermedio ($M_n \approx 55000$) y 1900 cPs de viscosidad Brookfield. Ha sido suministrado por Repsol bajo el nombre comercial de Calprene CH-6120. Se han empleado los siguientes disolventes: 1,2-dicloroetano (Scharlau), cloroformo (SPS), metanol (Scharlau), etanol (VWR) 1-propanol (Scharlau) e isopropanol (Scharlau). Los reactivos utilizados para la reacción de sulfonación han sido anhídrido acético 98% (Panreac) y ácido sulfúrico 95% (Panreac).

2.3.2 Reacción de sulfonación de HSBS

La reacción de sulfonación se ha llevado a cabo siguiendo el método propuesto por Makowski et al. [23]. En un reactor con agitación mecánica se disuelven 10 g de HSBS en 100 mL de 1,2-dicloroetano a 80 °C. Una vez disuelto se purga la disolución con N_2 y se lleva a 50 °C, temperatura a la que se realiza la reacción. Un exceso de sulfato de acetilo (agente de sulfonación) se va añadiendo gota a gota sobre la disolución con agitación vigorosa. La preparación del sulfato de acetilo se lleva a cabo previamente haciendo reaccionar anhídrido acético con ácido sulfúrico en proporción molar [1.5:1] (figura 2.3.2.1a.), manteniendo siempre la mezcla por debajo de 0 °C para evitar su descomposición. En la figura 2.3.2.1b. se muestra un esquema de la reacción que tiene lugar entre el sulfato de acetilo y el HSBS.

Una vez terminada la adición del sulfato de acetilo se van tomando muestras a diferentes tiempos (0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 horas). Para detener la reacción se adicionan 20 mL de isopropanol sobre cada muestra e inmediatamente después el polímero (S-HSBS) se precipita con agua hirviendo. El sólido se lava repetidamente hasta que las aguas de lavado tienen pH neutro y finalmente se seca a vacío a temperatura ambiente durante varios días hasta pesada constante.

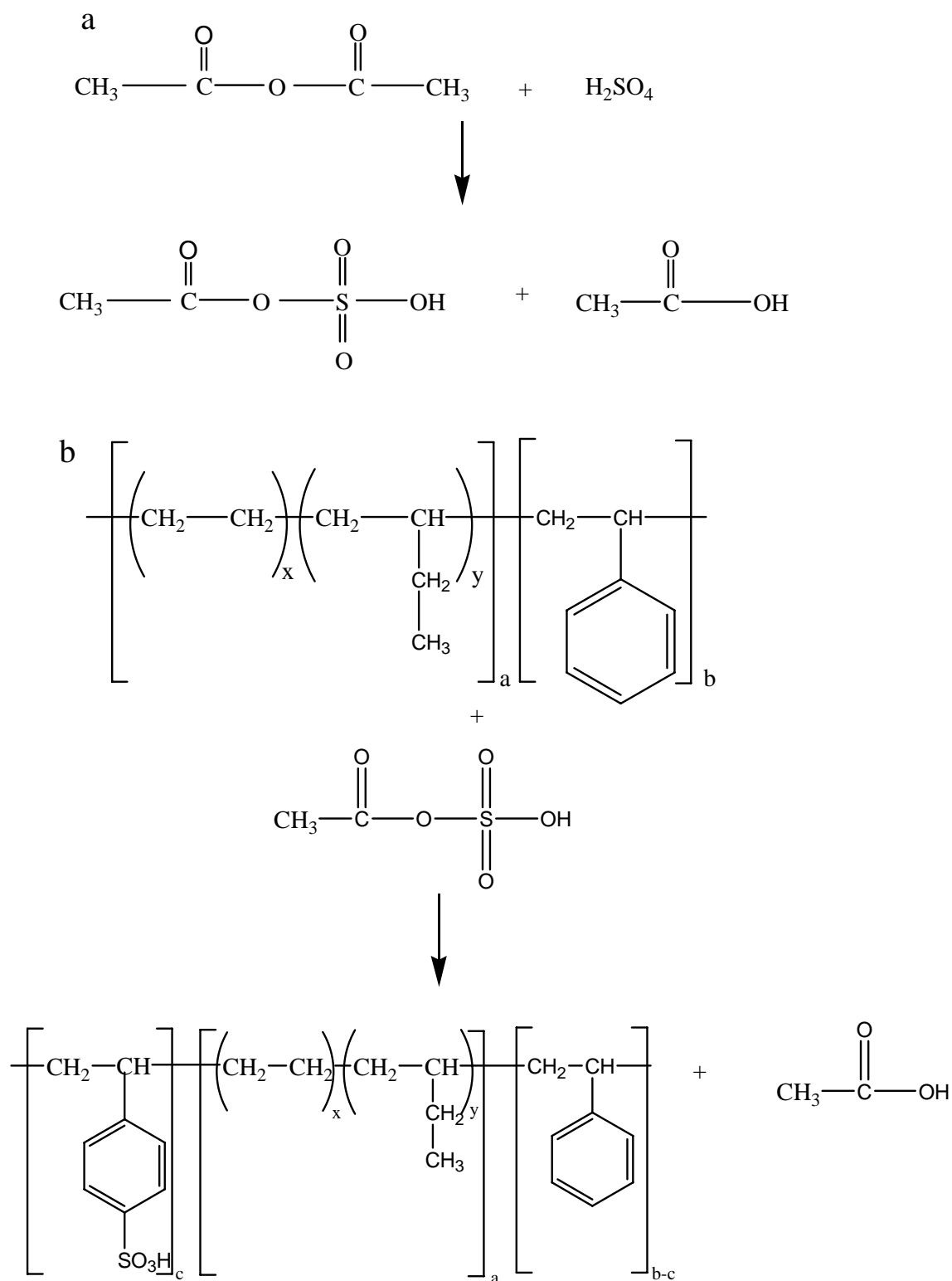


Figura 2.3.2.1. Reacción de formación del sulfato de acetilo (a). Reacción de sulfonación del HSBS (b)

2.3.3 Preparación de membranas de S-HSBS

Las membranas se han preparado mediante la técnica conocida como *casting*. Para ello se disuelven las correspondientes muestras en un disolvente

apropiado: cloroformo (las primeras alícuotas) y mezclas de cloroformo-etanol cuando el porcentaje molar de sulfonación es más alto. A continuación se vierte un volumen de la disolución sobre una placa Petri de vidrio y se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente.

2.3.4 Técnicas analíticas

Análisis del grado de sulfonación y del contenido en agua (water uptake)

El nivel de sulfonación de cada muestra se ha determinado mediante análisis elemental (AE) y valoración de los grupos ácidos.

El análisis elemental se ha llevado a cabo en un analizador elemental LECO CHNS-932. Para la valoración de los grupos ácidos se preparan disoluciones al 0.2 % (p/v) de las diferentes muestras, ya que a concentraciones más altas la observación del cambio de color del indicador se ve dificultada. La valoración se realiza frente a una disolución de hidróxido sódico ($8,9 \cdot 10^{-2}$ M diluida hasta $8,9 \cdot 10^{-3}$ M) en metanol, previamente valorada con ftalato ácido de potasio (0,1 M); se utiliza fenolftaleína como indicador.

Para determinar la cantidad de agua que es capaz de absorber cada muestra se sumergen las membranas en agua desionizada durante 1 semana. Se pesa la membrana antes de sumergirla (w_{seco}) y al cabo de siete días inmersa en agua y después de quitar el exceso de agua de la superficie se vuelve a pesar ($w_{\text{húmedo}}$). La cantidad de agua absorbida por la muestra se expresa como el porcentaje de ganancia de peso debida al agua (water uptake) y se calcula según la expresión / 2.3.4.1/:

$$\text{Water uptake \%} = \frac{w_{\text{húmedo}} - w_{\text{seco}}}{w_{\text{seco}}} \cdot 100 \quad / 2.3.4.1/$$

Caracterización microestructural

Espectroscopia infrarrojo (FTIR-ATR)

Los espectros infrarrojo se han obtenido en el modo de reflectancia total atenuada (ATR) con un espectrómetro IR Perkin-Elmer dotado de

transformada de Fourier. Se utiliza una resolución de 4 cm^{-1} y se realizan 4 barridos.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis del comportamiento térmico se ha realizado en un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo 4000. Las muestras se enfrían a $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantienen a esa temperatura durante 5 minutos; a continuación se llevan hasta $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $30 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, registrándose los correspondientes termogramas. Se utiliza nitrógeno como gas portador de los posibles volátiles que se puedan desprender.

Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las muestras se ha evaluado utilizando un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA851. Se llevan las muestras hasta $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera inerte de nitrógeno.

Análisis mecanodinámico (DMA)

El análisis mecanodinámico de las membranas se ha llevado a cabo en un analizador Mettler Toledo DMA861 en modo tensión. Las frecuencias utilizadas fueron 10, 5 y 3 Hz y el barrido de temperatura empleado fue desde $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se han obtenido imágenes por AFM en modo *tapping*, en el que una aguja sujeta por un brazo (cantilever) va recorriendo la superficie de la muestra a una velocidad constante, golpeándola a una determinada frecuencia. Las imágenes que se obtienen mediante esta técnica se generan por el desfase que existe entre la perturbación que produce la aguja y la respuesta del material, generándose un contraste entre zonas con distinta viscoelasticidad y pudiéndose obtener asimismo un mapa topográfico de la superficie. El microscopio utilizado ha sido Veeco SPM modelo multimode

funcionando como AFM. Para la observación de las imágenes fue necesario preparar las muestras en forma de películas delgadas con un spin-coater modelo P-6708D8” de Cookson Electronics.

Caracterización eléctrica

Corriente alterna: Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las medidas EIS se han realizado en un analizador de impedancias Hewlett Packard 4192A. El intervalo de frecuencias utilizado estuvo comprendido entre 0.01 y 10000 kHz, y la amplitud de la señal de corriente alterna aplicada fue 0.1 V. Para realizar las medidas la membrana se coloca entre dos electrodos de plata (figura 2.3.4.1.a).

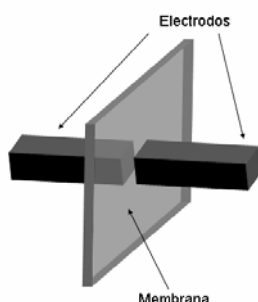


Figura 2.3.4.1. Disposición de los electrodos en la medida de EIS

Corriente continua: Método de las cuatro puntas (MCP)

Las medidas en corriente continua se han realizado utilizando el método de las cuatro puntas (MCP) para así eliminar la resistencia que ofrecen los contactos membrana- electrodo. Para ello, se coloca la membrana en contacto con cuatro electrodos (figura 2.3.4.1.b) se aplica una diferencia de potencial de 0.1 V entre los electrodos externos y se mide la resistencia al paso de la corriente que ofrece la membrana entre los electrodos internos (figura 2.3.4.2.). La conductividad σ se calcula aplicando la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S} \left[S \cdot cm^{-1} \right] \quad / 2.3.4.2/$$

donde R es la resistencia de la membrana, l es la distancia entre los electrodos internos y S es el área transversal al paso de corriente de la membrana. Las medidas se realizaron con una fuente de alimentación Hewlett Packard 6614C y dos multímetros Hewlett Packard 34401A.

Tanto en los experimentos llevados a cabo en corriente alterna como en corriente continua la primera medida se realiza inmediatamente después de sacar la membrana de un vial con agua desionizada, donde ha permanecido 10 minutos (medida $t = 0$). A continuación se introduce la membrana en un recipiente a 60 °C, donde una corriente de N_2 borboteando sobre agua a la misma temperatura hace que la atmósfera esté saturada de vapor de agua. Las medidas se realizaron a los 30 minutos, 1 y 2 horas.

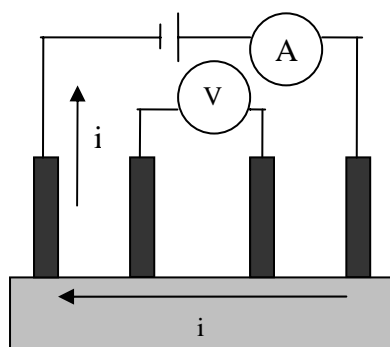


Figura 2.3.4.2. Disposición de los elementos de medida en MCP

Permeabilidad de metanol

Para estudiar la permeabilidad de metanol a través de las membranas se utiliza un dispositivo cuyo esquema aparece en la figura 2.3.4.3. Básicamente consiste en colocar la membrana en contacto con agua por una cara y con una disolución de metanol en agua, por la otra cara. El sistema se encuentra termostatzado mediante una camisa por donde circula agua a temperatura constante. Desde el compartimento que contiene agua se recogen alícuotas a diferentes tiempos y a continuación la concentración de metanol en cada alícuota se determina mediante cromatografía de gases (GC) para lo cual se ha empleado un cromatógrafo de gases Varian 3900 con detector de llama (FID) y dotado de una columna tipo WCOT Fused Silica (CP-

Wax 52 CB de fase estacionaria) de 30 m de longitud; como fase móvil se ha utilizado nitrógeno y para el análisis cuantitativo de metanol se ha empleado el método del patrón interno (1-propanol).

A partir de la concentración de metanol a cada tiempo se calcula la permeabilidad de metanol (P) mediante el método propuesto por Elabd et al. [24], según el cual la representación de $\frac{C_{Met}(t) \cdot V_{Met}(t) \cdot E}{C_{Met0} \cdot A'}$ frente al tiempo puede ajustarse a una recta cuya pendiente es igual al coeficiente de permeabilidad, tal y como puede verse en la expresión / 2.3.4.3/:

$$\frac{C_{Met}(t) \cdot V_{Met}(t) \cdot E}{C_{Met0} \cdot A'} = P \left(t - \frac{E^2}{6D} \right) \quad / 2.3.4.3/$$

donde C_{Met} es la concentración de metanol en el compartimento del agua a cada tiempo, V_{Met} el volumen que contiene dicho compartimento a cada tiempo, E el espesor de la membrana utilizada, C_{Met0} la concentración inicial de metanol en el compartimento de metanol, A' el área de la membrana en contacto con las disoluciones, t el tiempo y D el coeficiente de difusión de metanol.

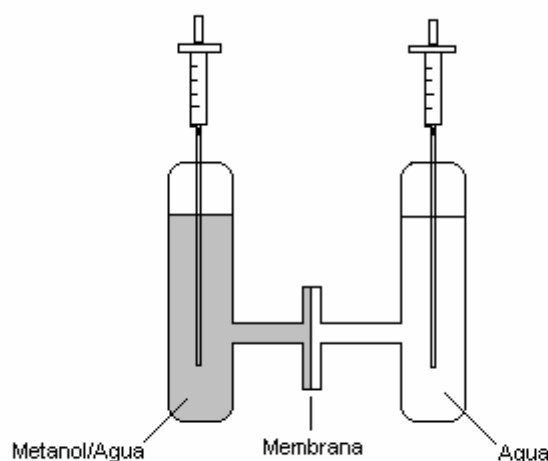


Figura 2.3.4.3. Dispositivo utilizado para determinar la permeabilidad a metanol de las membranas.

Las medidas se realizan utilizando una disolución de metanol en agua 2M, a 60°C. Se recogen alícuotas a 0.5, 1, 2, 4, 6 y 24 horas.

2.4 Caracterización microestructural

2.4.1. Determinación del grado de sulfonación y del contenido en agua

En la Tabla 2.4.1.I. aparecen para cada muestra el tiempo de reacción con el agente de sulfonación, el disolvente utilizado para preparar las membranas, el porcentaje de azufre determinado mediante análisis elemental (AE) y los resultados de la valoración de los grupos ácidos con hidróxido sódico.

TABLA 2.4.1.I. Tiempo de reacción para cada alícuota, disolvente utilizado y resultados de análisis elemental y valoración

	Tiempo de reacción (h)	Disolvente	% S (AE)	Mol % sulfonación		IEC (meq SO ₃ /g)	
				AE	Valoración	AE	Valoración
A1	0.5	Cloroformo	1.7	19.47	20.97	0.54	0.58
A2	1	Cloroformo	2.1	24.44	27.66	0.67	0.75
A3	2	Cloroformo/Etanol 80/20	3.4	39.68	42.65	1.05	1.12
A4	3	Cloroformo/Etanol 80/20	4.5	54.24	53.78	1.39	1.38
A5	4	Cloroformo/Etanol 70/30	5.3	65.47	64.52	1.64	1.62
A6	5	--	6.7	87.19	--	2.09	--

En primer lugar se observa que al aumentar el nivel de sulfonación (a partir de la muestra A3) se debe emplear una mezcla de cloroformo- etanol ya que es necesario introducir un disolvente capaz de interaccionar con los grupos sulfónicos mediante enlaces de hidrógeno y así deshacer las asociaciones iónicas que establecen estos grupos entre las cadenas [25]. El porcentaje de codisolvente aumenta en la muestra A5 hasta un 30% en volumen; la proporción de grupos sulfónicos es mayor y por tanto también se necesita más cantidad de éste disolvente. La disolución se hace más difícil para A5, mientras que la muestra A6 se hincha en la mezcla de disolventes sin llegar a disolverse. Por esta razón no ha sido posible llevar a cabo la determinación, para esta muestra, del grado de sulfonación mediante valoración.

A partir de los resultados de AE se ha calculado la capacidad de intercambio iónico (IEC, Ion Exchange Capacity) la cual representa los moles de grupos sulfónicos presentes en un gramo de polímero y da idea de la capacidad que va a tener la membrana para conducir los protones. También se ha calculado el porcentaje molar de sulfonación o grado de sulfonación que representa los moles de estireno que han sido sulfonados. Las expresiones que se han utilizado se muestran a continuación:

$$I.E.C. = \frac{\%S(A.E.)}{32} \cdot \frac{1000}{100} [meq_{SO_3} \cdot g^{-1}] \quad / 2.4.1.1/$$

$$\text{mol\% sulfonación} = \frac{I.E.C. / 1000}{\left[1 - \frac{I.E.C.}{1000} \cdot M_{SO_3} \right] \cdot \frac{30}{100} \cdot \frac{1}{104}} \cdot 100 \quad / 2.4.1.2/$$

donde M_{SO_3} es la masa molar de SO_3 .

A partir de los resultados de valoración, se calcula también el mol% de sulfonación a partir de la expresión / 2.4.1.2/ y el IEC según la expresión:

$$I.E.C. = \frac{V_{NaOH}(ml) \cdot C_{NaOH}(M)}{m(g)} [meq_{SO_3} \cdot g^{-1}] \quad / 2.4.1.3/$$

donde V_{NaOH} es el volumen de la disolución de NaOH de concentración C_{NaOH} utilizado para valorar m gramos de polímero disuelto.

En la figura 2.4.1.1. puede verse cómo el grado de sulfonación aumenta linealmente con el tiempo de reacción.

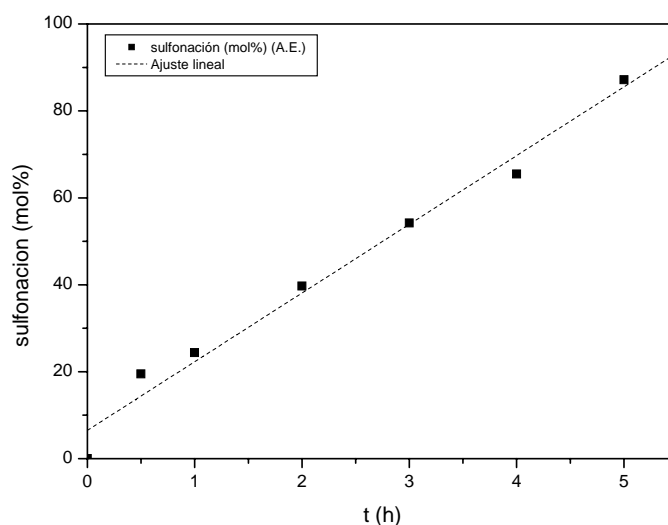


Figura 2.4.1.1. Variación del grado de sulfonación con el tiempo de reacción

En la figura 2.4.1.2. se representa el porcentaje de aumento de peso debido a la absorción de agua en función del porcentaje molar de sulfonación (determinado mediante AE) para las diferentes membranas. Se puede destacar lo siguiente: en primer lugar se observa una tendencia general de aumento de la capacidad de absorción de agua al aumentar el número de grupos sulfónicos en la muestra. Esto es debido a que al aumentar el nivel de sulfonación, aumenta el carácter hidrofílico del polímero. En segundo lugar se observa un gran aumento de la capacidad de absorción de agua al pasar de A2 a A3, lo cual podría ser indicativo de un cambio en la microestructura que hace que pueda existir una conexión más extensa de los grupos hidrofílicos, haciendo que la cantidad de agua que se absorba sea mucho mayor. Esto concuerda también con la necesidad de emplear un disolvente capaz de romper las asociaciones entre grupos sulfónicos a partir de esta muestra A3.

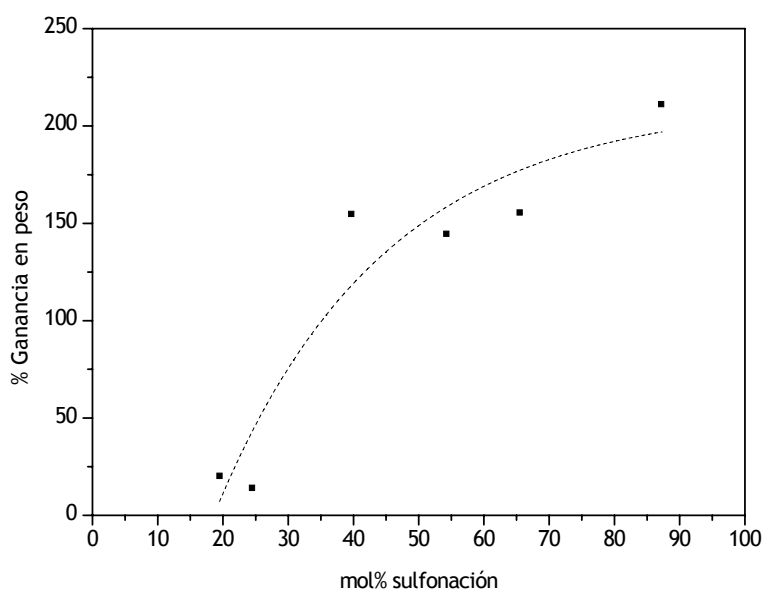


Figura 2.4.1.2. Porcentaje de ganancia de peso debido a la absorción de agua para cada grado de sulfonación

2.4.2 Espectroscopía infrarrojo (FTIR-ATR)

En la figura 2.4.2.1. se comparan los espectros FTIR- ATR correspondientes a HSBS y a la muestra A5. La introducción de los grupos sulfónicos en la cadena polimérica provoca la aparición de varias bandas en la zona 600- 1700 cm^{-1} y una banda ancha en torno a 3250 cm^{-1} .

El espectro de HSBS presenta tres bandas próximas y de baja intensidad por encima de 3000 cm^{-1} , concretamente a ν_{max} 3084, 3060 y 3026 cm^{-1} que se asocian a la tensión C-H del benceno. A ν_{max} 2960 cm^{-1} aparece una banda debida a la vibración de tensión asimétrica del enlace C-H del grupo metilo ($-\text{CH}_3$). El doblete a ν_{max} 2921 y 2852 cm^{-1} se debe a la vibración asimétrica y simétrica, respectivamente, del átomo de hidrógeno en el grupo CH_2 . En la región comprendida entre 2000 y 1667 cm^{-1} se pueden apreciar cuatro bandas de intensidad muy baja que se relacionan con la mono- sustitución del benceno presente en las unidades de estireno del copolímero. A ν_{max} 1601 y 1493 cm^{-1} se observan dos bandas relacionadas con vibraciones del enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. A ν_{max} 1454 cm^{-1} aparece una banda que se puede relacionar con la flexión del C-H del grupo CH_2 . La deformación simétrica del enlace C-H del grupo CH_3 se relaciona con la banda que aparece a ν_{max} 1379 cm^{-1} . En la región comprendida entre 900 y 1200 se observan varias bandas de intensidad débil, relacionadas con la vibración de flexión C-H en el plano del anillo aromático mientras que la banda a ν_{max} 756 cm^{-1} se puede relacionar con la vibración fuera del plano. Finalmente, La banda a ν_{max} 700 cm^{-1} se puede relacionar con el balanceo C-H del grupo CH_2 .

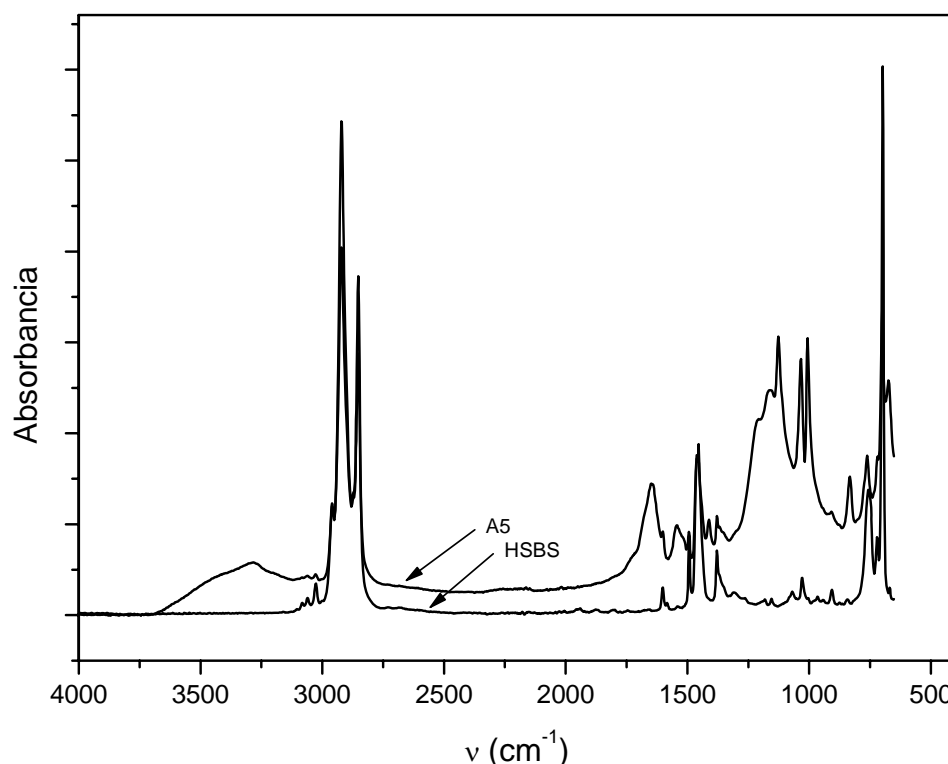


Figura 2.4.2.1. Comparación de los espectros FTIR-ATR obtenidos para HSBS y A5

La sulfonación del HSBS provoca la aparición de una nueva serie de bandas. La banda ancha por encima de 3000 cm^{-1} se debe a la vibración del enlace O-H del grupo sulfónico. La sustitución en posición para del anillo bencénico se pone de manifiesto con la banda que aparece a $\nu_{\text{max}} 831\text{ cm}^{-1}$, que se corresponde con la flexión C-H fuera del plano del benceno para-sustituido.

Las bandas a $\nu_{\text{max}} 1006$ y 1033 cm^{-1} se relacionan con la tensión simétrica del grupo sulfónico, mientras que las bandas a $\nu_{\text{max}} 1126, 1159, 1211$ y 1261 cm^{-1} que aparecen solapadas, se relacionan con la tensión asimétrica. Finalmente la banda a $\nu_{\text{max}} 675\text{ cm}^{-1}$ está relacionada con la tensión S-O del grupo sulfónico [26].

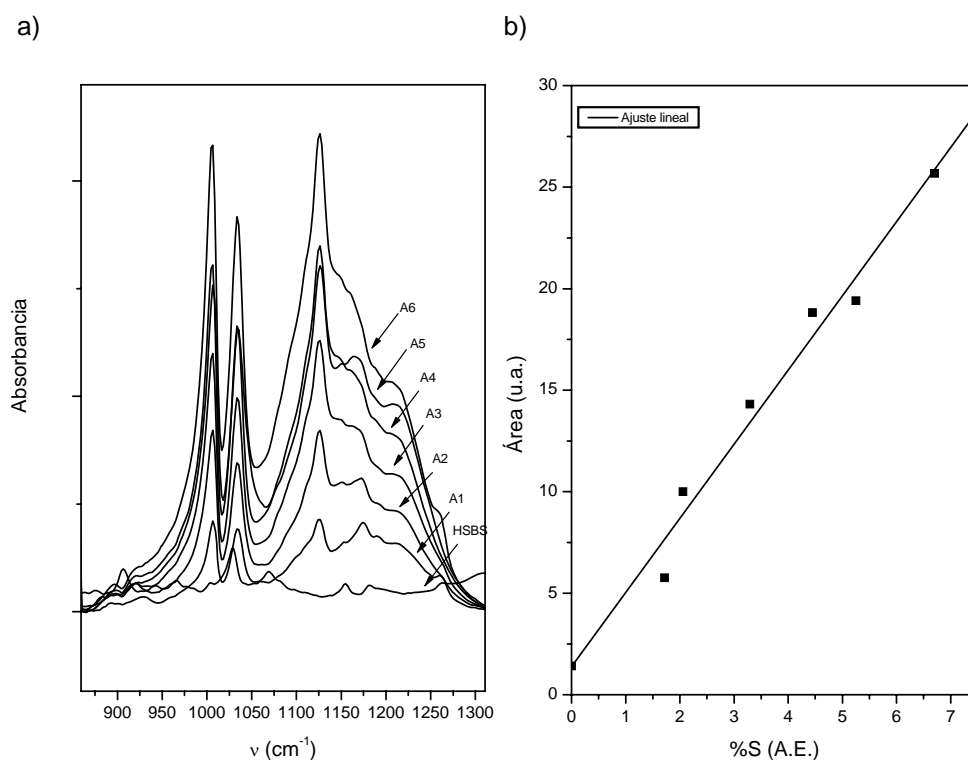


Figura 2.4.2.2. Espectros IR de HSBS y los distintos grados de sulfonación entre 900 y 1300 cm^{-1} (a). Área bajo la curva entre 900 y 1300 cm^{-1} frente al porcentaje de azufre determinado por AE y ajuste lineal (b).

En los espectros FTIR-ATR se observa cómo al aumentar el porcentaje molar de sulfonación aumenta la intensidad de las bandas entre 900 y 1300 cm^{-1} . Tras aplicar una normalización de los espectros en esa zona, tomando como referencia el espectro del HSBS, las distintas muestras sulfonadas presentan bandas de intensidad mayor conforme aumenta el grado de

sulfonación de la muestra, como puede verse en la figura 2.4.2.2.a. De esta manera se puede establecer una relación lineal entre el área bajo la curva (entre 900 y 1300 cm^{-1}) y el porcentaje de azufre en la muestra determinado mediante AE (figura 2.4.2.2.b.)

2.4.3 Análisis térmico (DSC)

La figura 2.4.3.1. muestra los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se presenta para cada muestra el primer y segundo barrido de calentamiento.

En el gráfico correspondiente a HSBS se observa entorno a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ un cambio en el calor específico propio de la transición vítrea de los bloques de PBH así como otro cambio de pendiente sobre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ propio de la transición vítrea de las unidades de PS presentes en el copolímero. La aparición de dos transiciones vítreas claramente diferenciadas pone de manifiesto la separación de fases dentro del copolímero, según el esquema de la figura 2.1.2. El cambio en el calor específico en la transición vítrea del PS es pequeño, como consecuencia de la baja proporción de éste en el copolímero (30 %). Por último, alrededor de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ se puede observar una transición exotérmica que se podría relacionar con una reestructuración de los bloques de PBH.

La muestra A1, con el grado de sulfonación más bajo, presenta un termograma similar al del HSBS, la única diferencia radica en la mayor T_g que presentan las unidades de PS al estar parcialmente sulfonadas.

Cuando el grado de sulfonación es más alto, muestra A2 y sucesivas, aparece una nueva transición endotérmica, alrededor de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, que desaparece en el segundo barrido de temperatura y que podría deberse a la ruptura de las interacciones mediante enlaces de hidrógeno que se forman entre los grupos sulfónicos de las unidades de PS sulfonadas. Su presencia impide observar la transición vítrea de los segmentos de PS y por esta razón, ésta se determina a partir del segundo barrido de temperatura. En la Tabla 2.4.3.1. se recogen las T_g de los segmentos de PBH y PS de HSBS y de cada una de las muestras sulfonadas.

Como puede apreciarse, las T_g de los bloques de PS van siendo progresivamente más altas conforme aumenta el grado de sulfonación de las muestras.

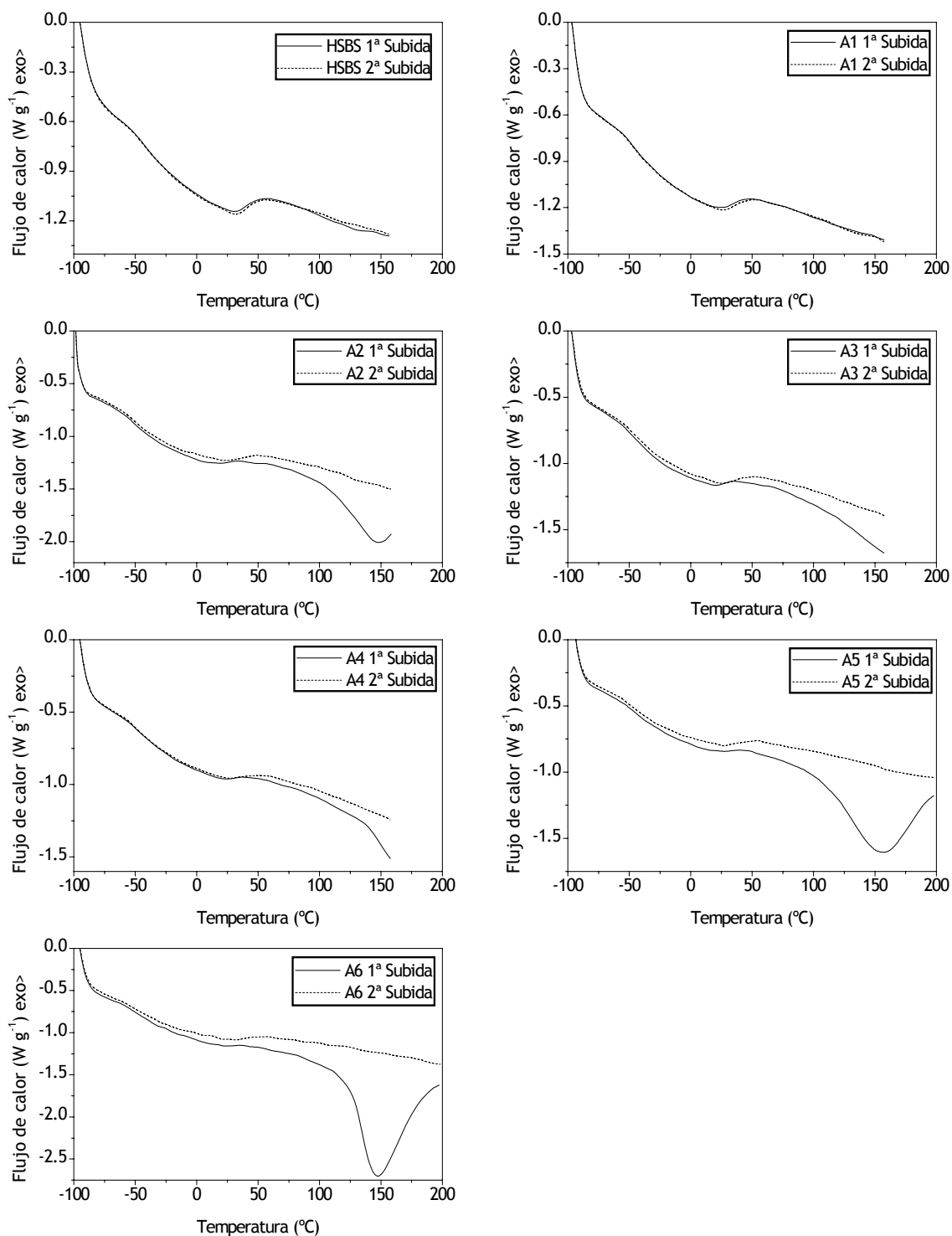


Figura 2.4.3.1. Termogramas DSC de los distintos grados de sulfonación

TABLA 2.4.3.I. Temperatura de transición vítrea de PBH y PS en los distintos grados de sulfonación

	T_g PBH (°C)	T_g PS* (°C)
HSBS	-45	106
A1	-47	115
A2	-52	124
A3	-49	132
A4	-49	132
A5	-48	156
A6	-48	158

*Obtenida del punto de inflexión en el segundo barrido

2.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de HSBS (figura 2.4.4.1.a.) detecta una única pérdida de peso a 436 °C que se relaciona con la descomposición térmica del polímero. En la figura 2.4.4.1.b. se representa la función derivada de la pérdida de peso (DTG) la cual permite apreciar más claramente los procesos térmicos que tienen lugar.

TABLA 2.4.4.I. Temperatura de degradación de la cadena principal

Muestra	HSBS	A1	A2	A3	A4	A5	A6
T (°C)	436	460	463	457	456	458	464

Tras la sulfonación, la degradación térmica principal de la cadena polimérica tiene lugar a mayor temperatura; en la Tabla 2.4.4.I. se recogen las temperaturas de descomposición para todas las muestras y en la figura 2.4.4.1. se representan los termogramas de A4 y A6, representativos de los distintos grados de sulfonación.

Además, en los termogramas TGA de las muestra sulfonadas se observan una serie de pérdidas que no aparecen en el polímero sin sulfonar HSBS. La primera de ellas se detecta alrededor de 70 °C y se debe a la pérdida de agua absorbida por la muestra; se trata de materiales altamente higroscópicos que, como se ha visto, pueden absorber agua hasta aumentar

tres veces su propio peso. A partir de 250 °C se observa una serie de pérdidas de peso solapadas que terminan en una claramente definida de mayor intensidad en todos los casos. La temperatura de ésta última se recoge en la Tabla 2.4.4.II. Estas pérdidas de peso podrían estar relacionadas con la pérdida del grupo sulfónico, según ha sido apuntado en la bibliografía, pudiéndose proponer tres etapas en la degradación de los polímeros sulfonados: deshidratación- desulfonación- degradación [27].

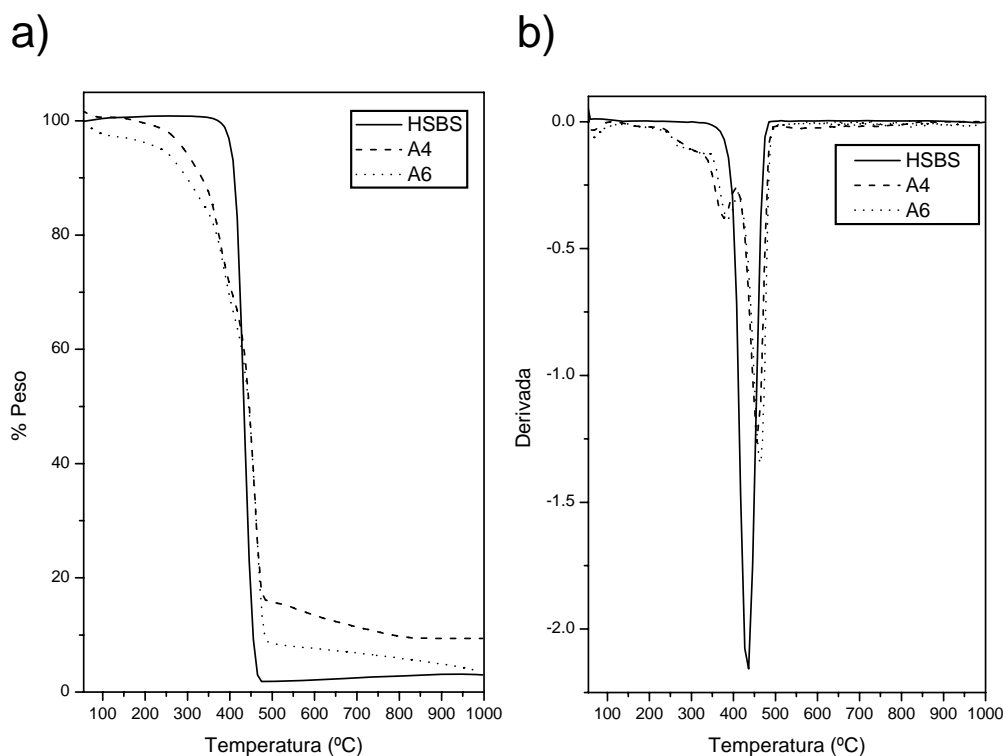


Figura 2.4.4.1. Termogramas TGA, parte a y DTG, parte b, de HSBS, A4 y A6.

TABLA 2.4.4.II. Temperatura de desulfonación

Muestra	A1	A2	A3	A4	A5	A6
T (°C)	400	395	380	378	391	385

2.4.5 Análisis mecano-dinámico (DMA)

En la figura 2.4.5.1.a. se muestran los espectros mecanodinámicos obtenidos para los diferentes grados de sulfonación así como para HSBS. En el espectro de HSBS se observan las relajaciones mecanodinámicas correspondientes a la transición vítrea de las unidades de PBH (≈ 50 °C) y de PS (≈ 100 °C), evidenciándose nuevamente la separación de fases dentro del

copolímero; del máximo de la relajación se obtiene la T_g . Además, se observa otra relajación sobre 128 °C que podría estar relacionada con movimientos macrosecuenciales de las unidades de etileno, dentro de los bloques de butadieno hidrogenado.

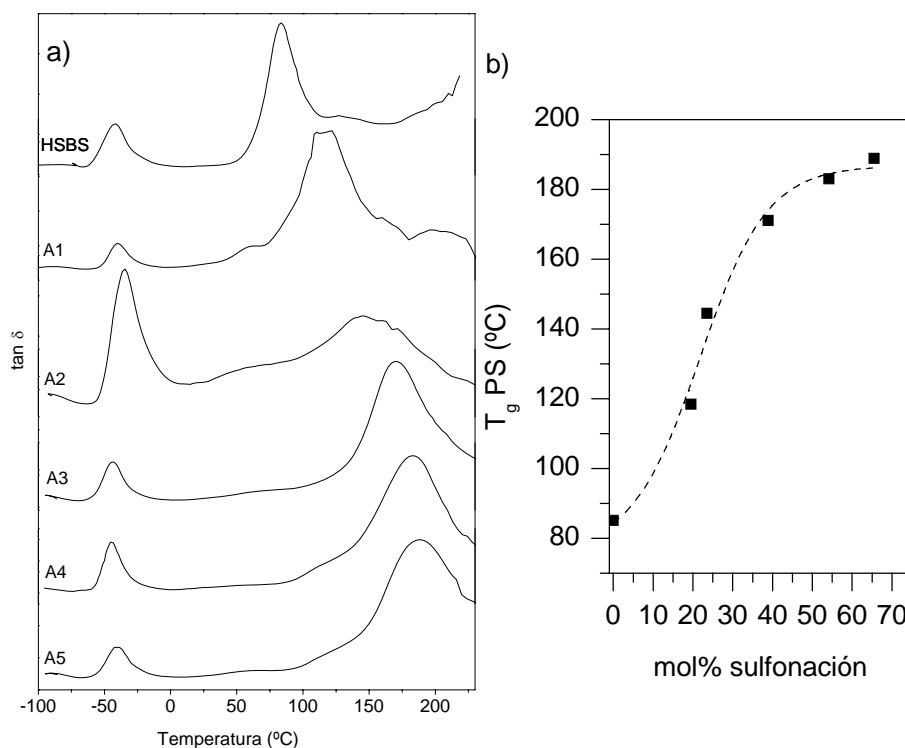


Figura 2.4.5.1. Termogramas obtenidos mediante DMA para los distintos grados de sulfonación (a). Temperatura de transición vítrea de las unidades de PS en función del grado de sulfonación (b).

TABLA 2.4.5.1. Temperaturas de transición vítrea de PBH y PS obtenidas mediante DMA a 3, 5 y 10 Hz, de HSBS y de las muestras sulfonadas.

	T_g PBH (°C)			T_g PS (°C)		
	3 Hz	5 Hz	10 Hz	3 Hz	5 Hz	10 Hz
HSBS	-43.1	-43.9	-42.4	82.2	83.8	85.1
A1	-41.2	-41.8	-40.7	110.0	114.2	118.4
A2	-37.1	-35.8	-34.5	140.8	142.4	144.5
A3	-45.6	-44.4	-43.3	165.1	167.0	171.1
A4	-47.1	-45.1	-45.5	177.7	179.2	183.0
A5	-41.2	-42.0	-40.5	182.7	184.5	188.9

En cuanto a los espectros mecanodinámicos de las muestras sulfonadas (A1- A5), en primer lugar se observa que siguen apareciendo dos transiciones vítreas claramente diferenciadas, lo que una vez más pone de manifiesto que la separación de fases dentro del copolímero existe también en el polímero sulfonado. En segundo lugar, se observa que la T_g correspondiente a los bloques de PBH prácticamente no varía con el grado de sulfonación. Sin embargo, la T_g de los dominios de PS se desplaza a temperaturas más altas al aumentar el grado de sulfonación, fenómeno ya observado por DSC. En la Tabla 2.4.5.1. se recogen las distintas T_g observadas a las tres frecuencias estudiadas.

La introducción de un grupo voluminoso (SO_3H) en la cadena principal de un polímero hace que la movilidad se vea restringida y esto se traduce en un aumento de la T_g . Además este grupo es capaz de establecer asociaciones tipo enlaces de hidrógeno con los grupos SO_3H vecinos, viéndose la movilidad todavía mucho más limitada, haciendo que la T_g aumente, y que este aumento sea más acusado cuantos más grupos intervengan. En la figura 2.4.5.1.b. se representa la temperatura de transición vítrea de las unidades de PS en función del porcentaje molar de sulfonación, pudiendo observarse un aumento continuo cuyo punto de inflexión tiene lugar al porcentaje molar de sulfonación correspondiente a la muestra A2.

Si se observa la forma del espectro en la zona de la T_g PS, se puede ver que en la muestra A2 se registra un pico ancho y de baja intensidad, incluso de menor intensidad que el correspondiente a la transición vítrea del PBH, a diferencia del resto de las muestras. Esto puede ser debido a que en realidad lo que se está observando sea la envolvente de diferentes de picos, debidos a la existencia de una variedad de estructuras formadas a través de asociaciones iónicas entre dos, tres, cuatro,... grupos SO_3H (dupletes, triplete, cuádrupletes,...) En definitiva son regiones con movilidad restringida que forman subfases dentro de la fase de PS y presentan su propia T_g , superior a la del PS original [28]. Sin embargo, a partir de A3 se observa un pico mucho más definido y simétrico que se podría atribuir a la existencia de una estructura múltiple (*cluster*) formada por la asociación de un mayor número de grupos SO_3H , dando lugar a una fase con una T_g definida.

2.4.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Con el fin de explicar las diferencias encontradas en las propiedades estudiadas al pasar del grado de sulfonación de la muestra A2 a la muestra A3 y comprobar si pudieran estar directamente relacionadas con un cambio en la microestructura del material, se han obtenido las imágenes superficiales de A1, A2 y A3 mediante AFM que se muestran en la figura 2.4.6.1.

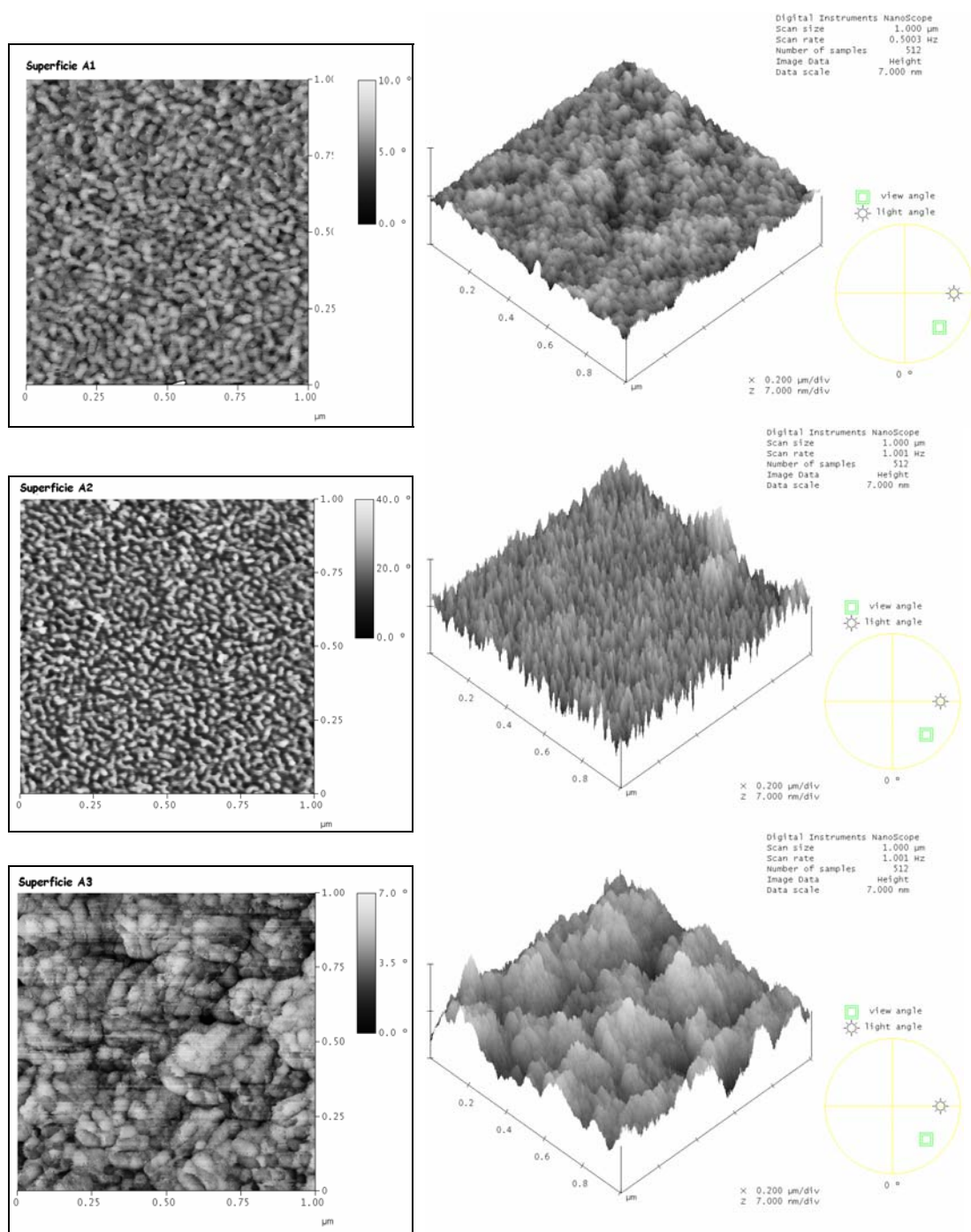


Figura 2.4.6.1. Imágenes AFM en fase (izquierda) y en altura (derecha) en modo *tapping* de las membranas A1, A2 y A3

La parte izquierda de la figura muestra las imágenes en fase y en la derecha aparece una representación en tres dimensiones de la imagen en altura. Debido a las diferentes propiedades viscoelásticas de los dominios de PS (duros) y los de PBH (blandos) se puede observar un gran contraste entre ellos en la imagen en fase. Los dominios de PBH se corresponden con las zonas blancas (altos ángulos), mientras que los de PS se corresponden con las zonas oscuras (bajos ángulos).

De las imágenes obtenidas pueden destacarse varios aspectos: en primer lugar se verifica, también mediante esta técnica, la separación de fases dentro del copolímero ya detectada por DSC y DMA, en todos los porcentajes de sulfonación analizados. En segundo lugar puede observarse, a partir de las imágenes en fase, que la morfología de las muestras A1 y A2 es similar, si bien se detecta una superficie más rugosa en A2 que en A1 (imagen derecha). Por el contrario, se observa un claro cambio morfológico al pasar al grado de sulfonación de la muestra A3. Los dominios de PBH se agrupan más compactamente formando una especie de cúmulos más gruesos que en los casos anteriores, al mismo tiempo que la fase de PS forma canales más anchos distribuidos heterogéneamente a lo largo de la superficie. De la imagen en altura se desprende que la rugosidad de la superficie aumenta conforme lo hace el grado de sulfonación.

Con estos resultados, se demuestra cómo la sulfonación modifica la morfología propia del copolímero de bloque de estireno y butadieno hidrogenado. HSBS sin modificar presenta una morfología de cilindros de PS empaquetados hexagonalmente e inmersos en la matriz de PBH, según se esquematiza en la figura 2.4.6.2. Según Mauritz et al. [28] a porcentajes de sulfonación entre 12- 14% la morfología es de tipo laminar, existiendo láminas de PS y PBH alternadas con una periodicidad de 30 nm aproximadamente. En este trabajo se ha demostrado que al aumentar el grado de sulfonación dicha

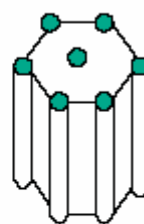


Figura 2.4.6.2. Empaquetamiento de los bloques de PS

morfología laminar se destruye para dar lugar a una morfología desordenada donde los dominios de PS están conectados a lo largo de toda la superficie encerrando dominios de PBH con formas alargadas. Si aumenta más el grado de sulfonación ($\approx 40\%$, muestra A3) vuelve a producirse un cambio en la morfología, observándose cúmulos de las distintas fases separadas, es decir, dominios más grandes de cada una de las fases. Esta morfología diferente observada en A3 podría explicar el aumento de la capacidad de absorción de agua al permitir que un mayor número de grupos sulfónicos puedan entrar en contacto en las zonas más extensas de PS.

2.5 Caracterización eléctrica

Los espectros de EIS de las muestras sulfonadas pueden verse en la figura 2.5.1. Se representan los obtenidos a $t=0$ para A2, A3, A4 y A5, mientras que para la muestra A1 el espectro mostrado se ha registrado después de dos horas de hidratación debido al ruido que presenta el espectro a tiempos menores. Cuando el grado de sulfonación es bajo (A1 y A2), se observa un arco en la zona de altas- medias frecuencias y a bajas frecuencias se observa una recta que podría relacionarse con procesos de difusión de los protones a través del electrolito (impedancia Warburg), comportamiento típico de los conductores iónicos. Sin embargo a partir del grado de sulfonación correspondiente a la muestra A3, el arco desaparece y en la zona de altas frecuencias se observa una línea recta paralela al eje de ordenadas, que se identifica generalmente con la inductancia propia de una bobina, debida a los elementos conductores eléctricos que componen los electrodos, cables y conexiones. A intermedias y bajas frecuencias se manifiestan nuevamente los procesos de difusión representados por la impedancia Warburg.

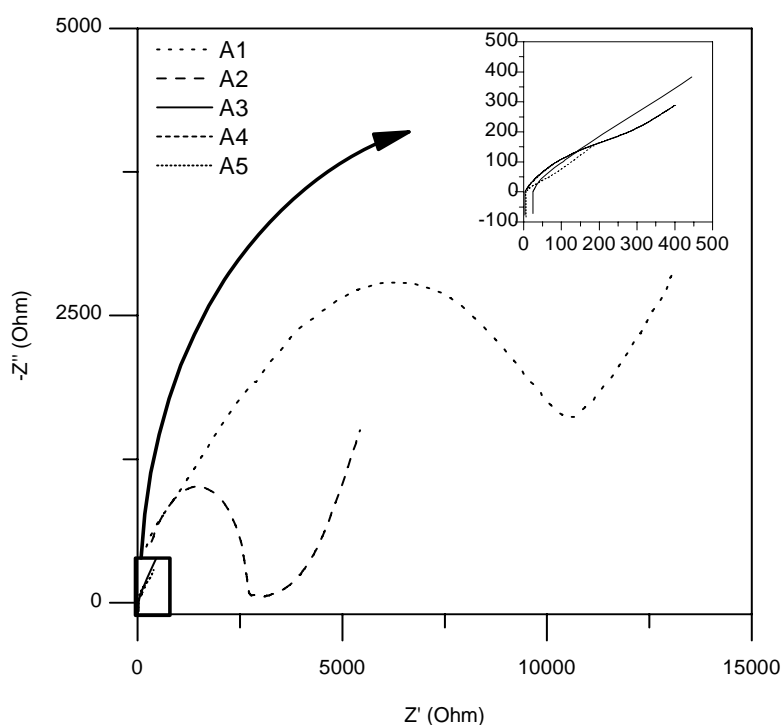


Figura 2.5.1. Espectros EIS de las muestras sulfonadas

Para A1 y A2 la resistencia de la membrana se obtiene del segundo corte del arco con el eje Z' y a partir de la muestra A3 del corte de la recta con el eje Z' . A partir de Z' se obtiene la conductividad (σ) mediante la expresión /2.3.4.2/. Los valores de conductividad obtenidos a partir de las medidas EIS y por el método de las cuatro puntas (MCP) se muestran en la Tabla 2.5.1.

En la figura 2.5.2. se representa el logaritmo de la conductividad en función del grado de sulfonación. Puede verse cómo la conductividad medida transversalmente, a partir de la muestra A3, sufre un aumento considerable y a partir de ésta el aumento de la conductividad es más gradual.

De los resultados obtenidos se deduce que la conductividad aumenta al aumentar el grado de sulfonación, alcanzándose valores del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Cuando la conductividad se mide mediante MCP, donde los electrodos se colocan en una cara de la membrana, se obtienen altas conductividades a bajos grados de sulfonación. Sin embargo la conductividad medida mediante EIS, donde los electrodos se colocan en caras opuestas de la membrana, presenta valores muy bajos para los menores grados de sulfonación. Este comportamiento podría estar relacionado con una morfología del copolímero diferente en función del grado de sulfonación. Así, cuando la medida se realiza en la dirección longitudinal (MCP) puede darse conductividad incluso a bajos grados de sulfonación, pero cuando se realiza transversalmente (EIS) el movimiento protónico se ve impedido debido a la baja interconexión de los grupos iónicos. A medida que aumenta el grado de sulfonación, aumenta la conexión entre dichos grupos a través de la membrana haciendo que la conductividad medida transversalmente sea progresivamente más alta.

La formación de agregados iónicos (*clusters*) inhibe la formación de la morfología propia del copolímero de bloque HSBS [22], como se ha podido comprobar en las imágenes obtenidas por AFM. Además, la adición de un alcohol como disolvente polar puede favorecer la formación de estructuras desordenadas interconectadas [29]. Esto podría explicar la variación de la conductividad medida transversalmente conforme aumenta el grado de sulfonación, al producirse un cambio progresivo de la morfología en el copolímero. Se pasaría de una morfología en la que los dominios de PS

estarían dispersos en la matriz de PBH y los grupos iónicos estarían conectados dentro de estos dominios en la dirección longitudinal (pero no transversal), a una morfología dominada por la formación de asociaciones iónicas mayores que formarían estructuras interconectadas a través de la membrana, haciendo así posible la conductividad iónica en la dirección transversal.

TABLA 2.5.1. Resultados de conductividad iónica medida por EIS y MCP para cada grado de sulfonación y a diferentes tiempos de hidratación a 60°C

	A1		A2		A3		A4		A5	
t (h)	σ_{EIS} (S/cm)	σ_{MCP} (S/cm)	σ_{EIS} (S/cm)	σ_{MCP} (S/cm)	σ_{EIS} (S/cm)	σ_{MCP} (S/cm)	σ_{EIS} (S/cm)	σ_{MCP} (S/cm)	σ_{EIS} (S/cm)	σ_{MCP} (S/cm)
0	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$
0.5	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$
1	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-1}$
2	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$

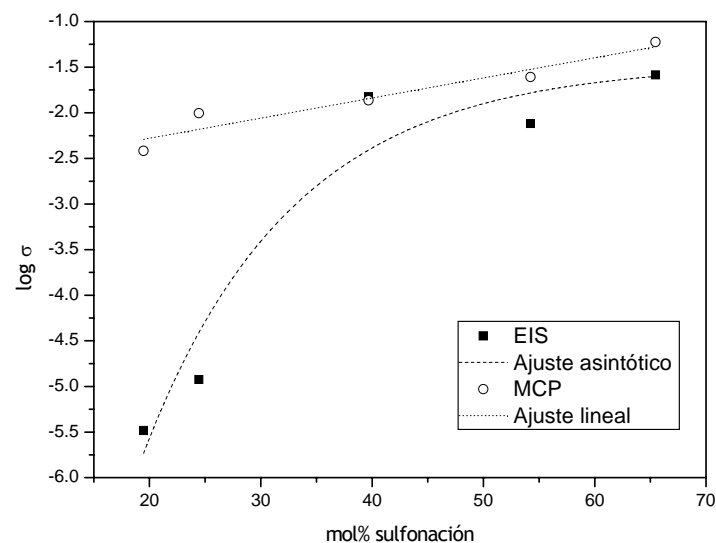


Figura 2.5.2. Logaritmo de la conductividad a las dos horas de hidratación en función del grado de sulfonación.

2.6 Cinética de la reacción de sulfonación: Conductividad protónica y Permeabilidad de metanol

Tras el estudio de las propiedades de los distintos grados de sulfonación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- A medida que aumenta el tiempo de reacción, la IEC de la membrana se hace más alta. Como se ha comentado, el IEC es una propiedad importante desde el punto de vista de la aplicación de las membranas en pilas de combustible, ya que a mayor IEC, menor será la caída de potencial en la zona intermedia de la curva de polarización y mayor será la eficiencia de la pila.
- Se obtiene una conductividad transversal apta para su uso en PEMFC ($\approx 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) a partir del 40 % de sulfonación (A3).
- Por otra parte, la disolución de los polímeros obtenidos, necesaria para preparar las membranas, se hace progresivamente más difícil a medida que aumenta el IEC debido a la presencia de fuertes asociaciones iónicas entre cadenas que hay que romper para conseguir la disolución del material.
- Además, el tiempo es un parámetro muy importante cuando se trata de una producción a nivel industrial; así para que S-HSBS sea competitivo con Nafion® se requiere que el tiempo de preparación sea lo más corto posible.

Se hace necesario, por tanto, realizar un balance entre todos los factores expuestos y se concluye finalmente que las condiciones óptimas de sulfonación son las correspondientes a la membrana A4 ($\text{IEC} = 1.4 \text{ meqSO}_3 \text{ g}^{-1}$), es decir, un tiempo de reacción de 3 horas.

A continuación se lleva a cabo una comparación entre la membrana A4 (a partir de ahora S-HSBS) y la membrana comercial Nafion® en función de los dos aspectos más importantes de las membranas intercambiadoras de protones en pilas de combustible poliméricas:

- La conductividad iónica
- La permeabilidad de metanol

CONDUCTIVIDAD IÓNICA

La conductividad iónica (medida mediante EIS con los electrodos en disposición transversal) encontrada para Nafion® y S-HSBS tras 2 horas de hidratación se indica en la Tabla 2.6.I.

TABLA 2.6.I. Logaritmo de la conductividad EIS medida a 60°C de Nafion® y S-HSBS (1.4 meqSO₃/g) después de 2 h de hidratación

	Nafion®	S-HSBS
$\log \sigma$	-2.12	-2.11

La conductividad iónica obtenida, medida en las mismas condiciones, es similar en ambos polímeros.

PERMEABILIDAD DE METANOL

La concentración de metanol encontrada en el compartimento del agua a cada tiempo se indica en la Tabla 2.6.II. para Nafion® y S-HSBS.

La figura 2.6.1. muestra la representación de la ecuación /2.3.4.3/; de la pendiente de dicha representación se obtiene el coeficiente de permeabilidad P, que se indica en la Tabla 2.6.III.

S-HSBS presenta un coeficiente de permeabilidad de metanol un orden de magnitud inferior a Nafion®. Como ya se ha comentado, la permeabilidad de metanol a través de la membrana supone un gasto extra de metanol que implica la disminución de la eficiencia de la pila.

La difusión de metanol se produce a través de las regiones hidrofílicas de la membrana, al igual que el transporte del protón. Esto conlleva la necesidad de un equilibrio para que la difusión del protón se pueda dar sin que vaya acompañada de una excesiva difusión de metanol. Todo ello hace que el hinchamiento de las regiones hidrofílicas de la membrana tenga que estar restringido en parte para que, aún pudiéndose producir la difusión del protón, la del metanol se vea limitada. En S-HSBS la restricción del hinchamiento la proporciona la región hidrofóbica del material (PBH) que, por su naturaleza, no se hincha en las condiciones de funcionamiento de la pila y limita el hinchamiento de la región hidrofílica (PS sulfonado). Como puede verse en las imágenes obtenidas mediante AFM (figura 2.4.6.1.) la fase PS

(zona oscura) está limitada por la fase PBH (zona blanca), lo que explica un menor hinchamiento y con él una menor permeabilidad de metanol.

TABLA 2.6.II. Concentración de metanol a cada tiempo en los ensayos realizados con Nafion® y S-HSBS

t (s)	C _{Met} (mg/100mL)	
	Nafion®	S-HSBS
1800	88.3	408.4
3600	271.3	396.5
7200	481.6	399.2
14400	991.8	669.9
21600	1324.1	793.1
86400	2500.3	1554.1

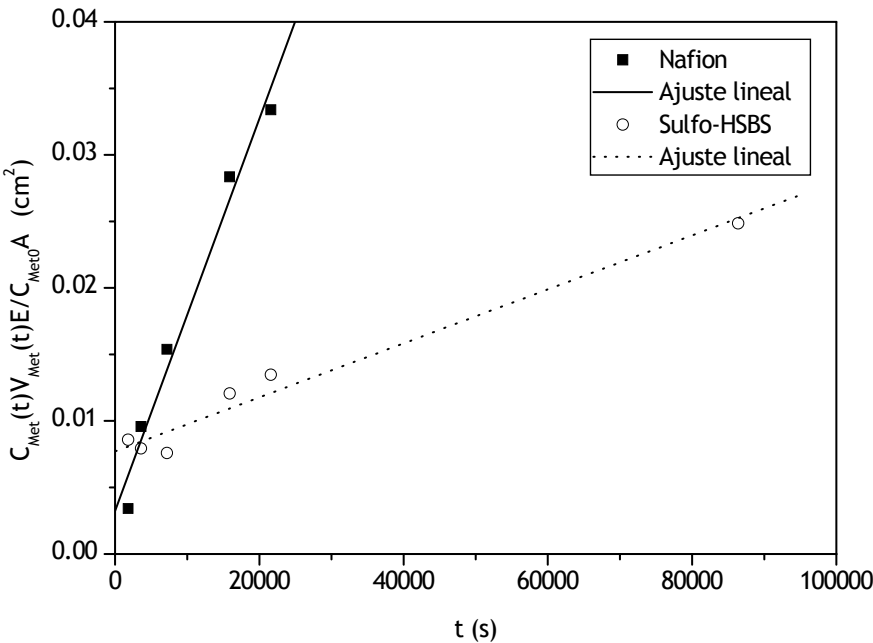


Figura 2.6.1. Comparación de la permeabilidad de metanol de Nafion® y S-HSBS (1.4 meqSO₃/g)

TABLA 2.6.III. Coeficientes de permeabilidad de Nafion® y S-HSBS (1.4 meqSO₃/g)

	Nafion®	S-HSBS
P (cm² s ⁻¹)	1,47.10 ⁻⁶	2,03.10 ⁻⁷

2.7 Conclusiones

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✧ El grado de sulfonación aumenta al aumentar el tiempo de reacción; mediante FTIR-ATR se ha podido constatar que la sulfonación se produce en la posición para de los anillos bencénicos de las unidades de estireno del copolímero.
- ✧ La descomposición térmica del polímero sulfonado, analizada por TGA, tiene lugar en tres etapas: deshidratación, desulfonación y degradación.
- ✧ El copolímero presenta separación de fases que se mantienen después de la sulfonación. Se observa la transición vítrea de PS y de PBH mediante DSC y DMA. Además la T_g del PS se desplaza a temperaturas mayores al aumentar el grado de sulfonación.
- ✧ Se detecta un cambio de propiedades en el polímero a partir de un porcentaje molar de sulfonación del 40 % (muestra A3):
 - Gran aumento de la capacidad de absorción de agua
 - Aumento de la conductividad medida transversalmente por EIS, obteniéndose conductividades del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.
- ✧ El estudio de las imágenes obtenidas mediante AFM verifica la separación de fases dentro del copolímero y advierte de un cambio en la morfología al pasar de A2 a A3 que podría ser el responsable de las diferentes propiedades encontradas para estas dos membranas.
- ✧ Se escogen las condiciones de sulfonación correspondientes a la membrana A4 ($\text{IEC} = 1.4 \text{ meqSO}_3 \text{ g}^{-1}$) como las más adecuadas. Se compara la conductividad iónica de esta membrana (S-HSBS) con la de Nafion®, encontrándose valores muy próximos. El análisis de la permeabilidad de metanol indica que S-HSBS presenta un coeficiente de permeabilidad un orden de magnitud inferior a Nafion®.

✧ Por tanto, S-HSBS se puede considerar un material con las características idóneas para ser utilizado como membrana intercambiadora de protones en pilas de combustible poliméricas, ya que presenta:

- Alta capacidad de absorción de agua
- Buenas propiedades mecánicas a la temperatura de la pila
- Estabilidad térmica y química
- Alta conductividad iónica
- Baja permeabilidad de metanol

2.8 Bibliografía

1. *"Operation of PEFC using composite sheets composed of phosphosilicate gels and thermally stable organic polymers"* Atsunori Matsuda, Naoki Nakamoto, Kiyoharu Tadanaga, Tsutomu Minami, Masahiro Tatsumisago, Solid State Ionics 177, 2437-2441, 2006.
2. *"Structural and electrical analysis of ion conducting composites"* A. Linares, J.L. Acosta, European Polymer Journal 36, 2551-2558, 2000.
3. *"Synthesis and characterization of ion-conducting polymer systems based on EPDM blends"* H. Bashir, A. Linares, J.L. Acosta, Journal of Applied Polymer Science 82, 3133-3141, 2001.
4. *"Studies of sulfonated block copolymer and its blends"* A. Mokrini, J.L. Acosta, Polymer 42, 9-15, 2001.
5. *"New ion conducting systems based on star branched block copolymer"* A. Mokrini, J.L. Acosta, Polymer 42, 8817-8824, 2001.
6. *"Heterogeneous sulfonation of blends systems based on hydrogenated poly (butadiene-styrene) block copolymer. Electrical and structural characterization"* H. Bashir, A. Linares, J.L. Acosta, Solid State Ionics 139, 189-196, 2001.
7. *"Ionomer composites based on sepiolite/hydrogenated poly(styrene butadiene) block copolymer systems"* Jose Luis Acosta, Luis González, María Carmen Ojeda, Carmen del Río, Journal of Applied Polymer Science 86, 3512-3519, 2002.
8. *"Comparative study of polymer single cells based on sulfonated linear and star butadiene-styrene block copolymer electrolyte membranes"* A. Mokrini, J.L. Acosta, Journal of Applied Polymer Science 83, 367-377, 2002.
9. *"Proton conducting materials base on thermoplastic elastomers silica composites"* J.L. Acosta, L. González, M.C. Ojeda, C. del Río, Journal of Applied Polymer Science 90, 2715-2720, 2003.
10. *"Polymer proton conducting systems based on commercial polymers I. Synthesis and characterization of hydrogenated styrene-butadiene block copolymer and isobutylene isoprene rubber systems"* A. Nácher, P. Escribano, C. del Río, A. Rodríguez, J.L. Acosta, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 41, 2809-2815, 2003.

11. *"Synthesis and characterization of new ion conductors based on butadiene styrene copolymers"* A. Mokrini, C. del Río, J.L. Acosta, Solid State Ionics 166, 375-381, 2004.
12. *"Polymeric Proton Conducting Systems Based on Comercial Elastomers II. Synthesis and Microstructural Characterization of Films Based on HSBR/EPDM/PP/PS/Silica"* P.G. Escribano, A. Nácher, C. del Río, L. González, J.L. Acosta, Journal of Applied Polymer Science, 93, 2394-3402 (2004).
13. *"New proton conducting polymer membranes based on EPDM and branched HPBS"* H. Bashir, J.L. Acosta, A. Linares, Journal of Membrane Science 253, 33-42, 2005.
14. *"Hybrid membranes based on block co-polymer ionomers and silica gel. Synthesis and characterization"* C. del Río, J.R. Jurado, J.L. Acosta, Polymer 46, 3975-3985, 2005.
15. *"Preparation and characterization of conducting systems based on EPDM/PE/PS-co-DVB/HSb"* A. Linares, J.L. Acosta, Macromolecular Materials and Engineering 290, 53-59, 2005.
16. *"Proton conducting blends based on polysulfones and elastomers"* A. Linares, J.L. Acosta, S. Rodríguez, Journal of Applied Polymer Science 100, 3474-3482, 2006.
17. *"Manual de Tecnología del Caucho"* Joaquín Royo, 2ª edición, Consorcio Nacional de Industriales del Caucho.
18. *"Handbook of elastomers"* 2ª ed., E.K. Bhowmick, H.L. Stevens, Eds. Marcel Dekker, Inc., NY Busel, 2000.
19. *"Understanding thermoplastic elastomers"* Geoffrey Holden, Hanser Gardner, 2000.
20. *"Viscoelastic properties and morphology of sulfonated poly(styrene-b-ethylene/butylenes-b-styrene) block copolymers (sBCP), and sBCP/[silicate] nanostructured materials"* Kenneth A. Mauritz, Richard I. Blackwell, Frederick L. Beyer, Polymer 45, 3001-3016, 2004.
21. *"Elongational flow-induced morphology change of block copolymers. 2. A polystyrene-block-poly(ethylene butylenes)-block-*

polystyrene triblock copolymer with cylindrical microdomains" T. Kotaka, M. Okamoto, A. Kojima, Y.K. Kwon, S. Nojima, Polymer 42, 3223-3231, 2001.

22. "*Block copolymer ionomers: 2. Viscoelastic and mechanical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylenes-styrene)*" R:A: Weiss, A. Sen, L.A. Pottick, C.L. Willis, Polymer 32, 2785-2972, 1991.

23. "*Process for the sulfonation of an elastomeric polymer*" Henry S. Makowski, Scotch Plains, Robert D. Lundberg, Jan Bock, US Patent 4184988, 1980.

24. "*Triblock copolymer ionomer membranes Part I. Methanol and proton transport*" Yossef A. Elabd, Eugene Napadensky, James M. Sloan, Dawn M. Crawford, Charles W., Journal of Membrane Science 217, 227-242, 2003.

25. "*Block copolymer ionomers: 1. Synthesis and physical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylenes-styrene)*" R.A. Weiss, Ashisi Sen, C.L. Willis, L. A. Pottick, Polymer 32, 1867-1874, 1991.

26. "*Espectroscopia infrarroja*" Robert T. Conley, Versión española de J. Calderón Martínez y R. Avedaño Ruiz, Alhambra, 1979.

27. "*Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene- styrene) block copolymers: effect of processing conditions*" David Suleiman, Yossef A. Elabd, Eugene Napadensky, James M. Sloan, Dawn M., Thermochimia Acta 430, 149-154, 2005.

28. "*Viscoelastic properties and morphology of sulfonated poly(styrene-b-ethylene/butylene-b-styrene) block copolymers (sBCP), and sBCP/[silicate] nanostructured materials*" Kenneth A. Mauritz, Richard I. Blackwell, Frederick L. Beyer, Polymer 45, 3001-3016, 2004.

29. "*Morphology and transport properties of protons and methanol through partially sulfonated block copolymers*" Bokyoung Kim, Jinhwan Kim, Bamsuk Jung, Journal of Membrane Science, 250, 175-182, 2005.

CAPÍTULO 3:
MEMBRANAS
ELECTROLÍTICAS DE
PORO RELLENO.
CARACTERIZACIÓN
MICROESTRUCTURAL

3.1. Introducción

Como ya se ha comentado, las membranas electrolíticas de poro relleno han sido recientemente introducidas en el campo de las membranas intercambiadoras de protones para PEMFC y DMFC [1-13].

Las ventajas que introducen este tipo de membranas se basan en el menor hinchamiento que experimenta el electrolito polimérico confinado en los poros de la matriz. El hinchamiento de la membrana intercambiadora de protones en el interior de la pila es perjudicial por varias razones: cuando el electrolito pasa del estado seco al húmedo, experimenta un importante cambio de dimensiones debido a la absorción de grandes cantidades de agua. Las variaciones de volumen dentro de la pila pueden ocasionar un contacto membrana-electrodos irregular con el consiguiente aumento de la resistencia en esta interfase. Asimismo, un hinchamiento excesivo del electrolito da lugar a un aumento del espesor de la membrana, principal causante de la resistencia interna de la PEMFC.

Por otra parte, cuando se emplea metanol como combustible (DMFC) es absolutamente imprescindible controlar el paso de metanol a través de la membrana ya que es bien sabido que este efecto repercute negativamente en la eficiencia de la pila. En este sentido, las membranas electrolíticas de poro relleno se presentan como una solución real a este grave problema ya que pueden evitar o reducir el paso de metanol sin limitar el transporte protónico, gracias a que la matriz inerte impone una restricción al hinchamiento del electrolito.

A todo lo dicho anteriormente hay que añadir el hecho de que la matriz porosa confiere resistencia mecánica a la membrana de poro relleno, lo que hace posible la preparación de membranas de muy bajo espesor pero al mismo tiempo con consistencia mecánica; las matrices porosas que se utilizan son generalmente de pocas decenas de micras de espesor. Otro factor muy importante y que también ha sido ya comentado, es el coste del electrolito. La utilización de las membranas de poro relleno permite conseguir membranas con un contenido menor de electrolito, con la consiguiente disminución de coste que ello supone.

Para garantizar que se cumplen todas estas propiedades es necesario que el electrolito recubra satisfactoriamente la matriz, lo que supone que no haya poros sin recubrir y que se pueda establecer contacto iónico entre las dos caras, para que el transporte de protones dentro de la pila pueda tener lugar.

La matriz microporosa de PE constituye la base de las membranas de poro relleno objeto de este trabajo. Su posible utilización dentro de la tecnología PEMFC se basa principalmente en su gran resistencia química, buenas propiedades mecánicas y el hecho de que es un buen aislante eléctrico [14]. Por otra parte, el PE es uno de los polímeros de mayor producción industrial.

Sin embargo, es precisamente su elevada resistencia química lo que hace que su superficie sea poco activa a la hora de conseguir un recubrimiento eficaz del electrolito. Por este motivo, previamente a la introducción de éste, resulta conveniente aplicar un tratamiento superficial a la matriz que la prepare para lograr una impregnación o recubrimiento más eficiente. Básicamente son tres los tratamientos que se aplican a los polímeros para aumentar su actividad superficial: llama, corona y plasma. Los dos primeros se aplican con más extensión industrialmente mientras que el tercero es más complejo puesto que requiere condiciones de alto vacío, más costosas a nivel industrial. A pesar de esto, el tratamiento de plasma ofrece numerosas posibilidades de modificación ya que se pueden utilizar diferentes gases de descarga (aire, nitrógeno, argón, vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno, amoníaco, monóxido de carbono, compuestos fluorados,...) para así

conseguir una mayor variedad de funcionalidades y de una manera más homogénea que por medio de los tratamientos de llama y corona.

El plasma es un medio formado por electrones, iones, especies neutras y fotones. Estas especies bombardean el sustrato creando modificaciones en su superficie, difíciles de conseguir mediante otros métodos. De aquí se desprende una de las ventajas del empleo del plasma como técnica de modificación: podemos conseguir una modificación de la superficie sin que con ello cambien las propiedades del resto del material. Por otra parte, a diferencia de la química húmeda, con el tratamiento de plasma se evitan los subproductos y además las cantidades de reactivos que se utilizan son menores. Sin embargo, también hay que tener en cuenta ciertas desventajas de esta técnica. Ya se ha comentado que son necesarias unas condiciones de alto vacío económicamente desfavorables; es primordial un ambiente libre de impurezas para evitar que puedan entrar a formar parte del plasma y ataquen la superficie del sustrato creando modificaciones inesperadas. Otra problemática que surge en esta técnica es la dificultad de predecir en detalle el comportamiento químico del plasma al actuar sobre un sustrato, ya que pueden producirse una gran variedad de reacciones elementales en las interacciones entre el plasma y la superficie [15]. La figura 3.1.1. muestra una fotografía de un plasma generado a partir de nitrógeno como gas de descarga.

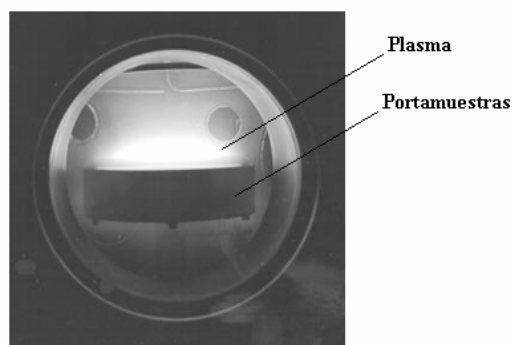


Figura 3.1.1. Plasma de nitrógeno

Al introducir modificaciones en la superficie, la técnica de plasma se puede utilizar en multitud de aplicaciones, las más comunes son: limpieza,

mordentado, generación de capas de revestimiento y activación de piezas de plástico. La limpieza se aplica especialmente a piezas metálicas; las impurezas de la superficie se transforman en su fase gaseosa y son aspiradas fuera de la cámara, con ello la superficie queda preparada para soldadura, pintura o para la unión con un adhesivo a otras piezas. El proceso de mordentado se emplea para aumentar la superficie y conseguir mejorar la humectabilidad. En este caso, el plasma reactivo erosiona la superficie, que puede estar parcialmente protegida por una máscara de mordentado con el fin de erosionar sólo la parte de la superficie que nos interese. Se emplea en la estructuración del silicio y en materiales polímeros como PTFE, polifluoroalquil acrilato (PFA) y copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (FEP) para aumentar la adhesión de pinturas y pegamentos. El revestimiento de superficies se lleva a cabo introduciendo un gas de descarga capaz de polimerizar mediante la activación por plasma. De esta manera se depositan capas en la superficie que pueden ser de naturaleza hidrofóbica o hidrofílica, en función del gas utilizado. La activación de la superficie, el fin que se persigue en este trabajo, se basa en la creación de sitios activos para aumentar la adhesión del material. Se aplica a los materiales poliméricos como tratamiento previo a la aplicación de pegamentos, pinturas o trabajos de impresión. En la figura 3.1.2. se representa un esquema del proceso empleando un plasma de oxígeno.

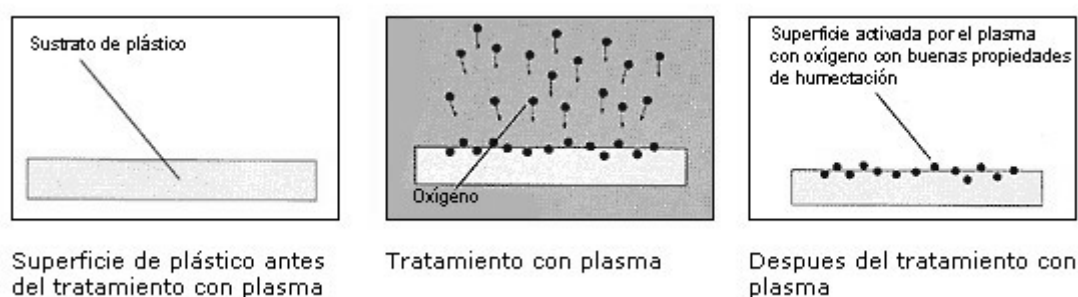


Figura 3.1.2. Proceso de activación superficial mediante plasma de oxígeno.

Debido a la gran inercia química que en general presentan los materiales polímeros, la activación superficial mediante el método plasma es ampliamente utilizada a la hora de mejorar propiedades tales como:

rugosidad, adhesión, adsorción, impregnación, mojabilidad, carácter hidrofílico,... mediante la creación de nuevas funcionalidades [16- 27].

En este trabajo la generación de plasma se ha llevado a cabo mediante dos procesos diferentes: Resonancia Ciclotrónica de Electrones (*Electrón Cyclotron Resonance, ECR*) y Grabado Iónico Reactivo (*Reactive Ion Etching, RIE*) los cuales se diferencian en que utilizan frecuencias de excitación del gas en el intervalo de las radiofrecuencias y las microondas, respectivamente. Se presentan esquematizados en la figura 3.1.3.

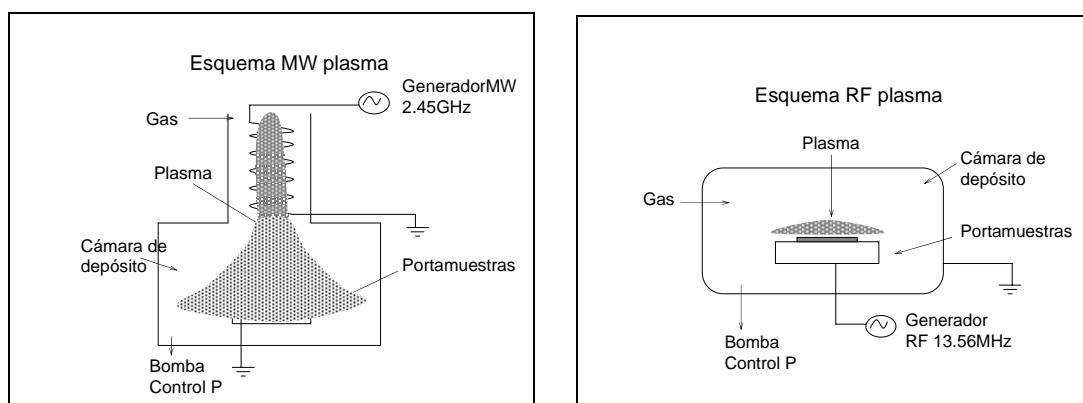


Figura 3.1.3. Esquema del plasma ECR (izquierda) y RIE (derecha)

En el sistema de generación de plasma mediante microondas (plasma ECR) se introduce gas en la cámara a una presión determinada y se induce un campo magnético haciendo circular una corriente eléctrica a través de una bobina. Al hacer incidir una radiación electromagnética en el intervalo de las microondas (2.45 GHz) tiene lugar la excitación del gas en el interior de la bobina por el fenómeno de la resonancia ciclotrónica de electrones. Posteriormente, el plasma generado se orienta hacia la muestra mediante un campo magnético divergente que hace que las líneas de flujo se abran en la cámara de depósito, como se esquematiza en la parte izquierda de la figura 3.1.3. Las partículas que componen el plasma bombardean así la superficie de la muestra.

Para generar el plasma mediante radiofrecuencias (plasma RIE), una vez se tiene el gas en el interior de la cámara a una determinada presión, se produce la descarga al inducir una diferencia de potencial entre las paredes de la cámara y el portamuestras, mediante la aplicación de una radiación electromagnética en el intervalo de las radiofrecuencias (13.56 MHz). Las

especies creadas, constituyentes del plasma (fotones, iones,...), son proyectadas contra la superficie de la muestra debido a que el portamuestras es uno de los electrodos que soporta la diferencia de potencial. En la parte derecha de la figura 3.1.3. se esquematiza el plasma por la zona gris.

La principal diferencia de los dos procesos de tratamiento con plasma es el lugar donde éste se genera. En el caso RIE, el plasma se genera justo en la parte superior del portamuestras, mientras que en el plasma ECR se genera en la parte superior de la cámara, donde está la bobina y, posteriormente, es dirigido a la muestra. Esta diferencia hace que el plasma RIE sea más agresivo debido a la mayor proximidad entre el plasma y la muestra; así las especies que componen el plasma llegan con más energía a la superficie de la muestra lo que da lugar a una mayor extensión de la modificación.

En este trabajo se han utilizado como gases de descarga argón y hexafluoruro de azufre. En el caso de argón, como se trata de un gas inerte, no se introducen nuevos grupos funcionales en la superficie del PE aunque sí tiene lugar la rotura de enlaces C-H y C-C debido a la energía con la que las especies que forman el plasma inciden sobre el sustrato, generando entrecruzamientos y puntos reactivos que hacen aumentar la energía superficial de la matriz. Cuando se utiliza hexafluoruro de azufre como gas de descarga se forman átomos de flúor y radicales de fluoruro de azufre. Se trata de uno de los gases de descarga más reactivo, ya que el flúor es muy activo y ataca la superficie de manera agresiva.

3.2. *Objetivos*

Los objetivos que se persiguen en este capítulo son:

✧ Aumento de la actividad superficial de la matriz de PE mediante tratamiento con plasma ECR y RIE, utilizando en cada caso como gases de descarga argón y hexafluoruro de azufre.

➤ Caracterización microestructural de las membranas tratadas

✧ Preparación de membranas de poro relleno a partir de PE tratado con plasma y Nafion® como electrolito:

➤ Caracterización microestructural de las membranas de poro relleno PE-Nafion® preparadas.

✧ Preparación de membranas de poro relleno a partir de PE tratado con plasma y S-HSBS como electrolito:

➤ Caracterización microestructural de las membranas de poro relleno PE-SHSBS preparadas.

3.3 Experimental

3.3.1 Materiales

Las membranas microporosas de PE de alto peso molecular (Solupor®, DSM) presentan un espesor de 10 μm y un tamaño de poro medio de 0.3 μm . Su microestructura se basa en una red de fibras enmarañadas, tal y como puede observarse en la imagen superficial tomada por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la figura 3.3.1.1. Como electrolito se ha utilizado una disolución de Nafion® (1100 EW) en una mezcla de alcoholes alifáticos y agua al 5% (Fluka). Los disolventes empleados han sido: acetona (Cor Química concentración 99.5%), etanol (VWR), metanol (Scharlau), 1-propanol (Scharlau) y los gases argón (Ar) (Praxair pureza 5.5) y hexafluoruro de azufre (SF_6) (Praxair pureza 5.5)

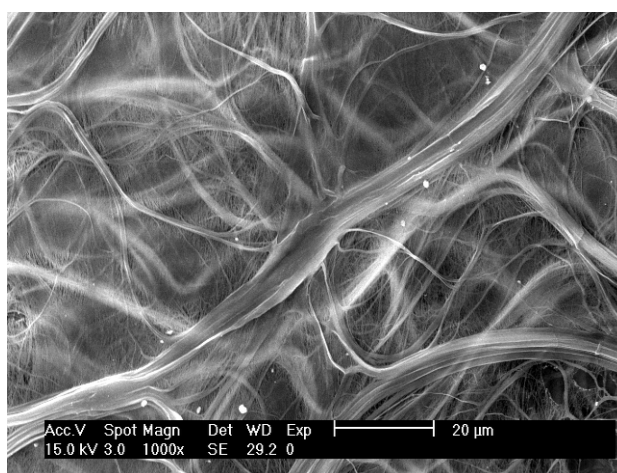


Figura 3.3.1.1. Imagen superficial de la matriz de PE utilizada como soporte de las membranas de poro relleno

3.3.2 Tratamiento con plasma de las membranas microporosas de PE

Previamente al tratamiento con plasma, las membranas de PE fueron lavadas con acetona durante 4 horas y secadas a vacío para eliminar cualquier contaminante superficial. De esta manera se evita la introducción, en la cámara donde se produce el plasma, de cualquier impureza que pueda atacar la membrana al ser activada.

PLASMA ECR

La fuente de plasma utilizada consta de una fuente de potencia TCP380 y un electroimán. La frecuencia del campo eléctrico aplicado es de 2.45 GHz y la potencia es variable hasta 200 W. En la cámara de depósito, construida por la compañía Telstor se coloca la membrana de PE sobre un portamuestras.

El flujo del gas utilizado varía entre 10 y 15 sccm y es controlado a través de un controlador de flujo másico (MFC) modelo HDS-70-2-DIN1 (Ucar). El sistema de alto vacío consta de una bomba turbomolecular TPU330 y una bomba rotatoria DUO030A.

TABLA 3.3.2.1. Condiciones experimentales de los tratamientos de plasma ECR

		Gas de descarga	
Potencia (W)	tiempo (min)	Ar	SF ₆
100	20	PE Ar-1	PE SF-1
100	40	PE Ar-2	PE SF-2
100	240	PE Ar-3	--
150	20	PE Ar-4	PE SF-3
150	40	PE Ar-5	--
150	240	PE Ar-6	--

Junto a la cámara de depósito se acopla una cámara estanca, construida de metacrilato y con las juntas selladas con silicona. Así se asegura un ambiente limpio de impurezas al introducir y extraer la membrana tratada de la cámara de depósito, haciendo circular una corriente de N₂ siempre que se abre la cámara de depósito. Especies como O₂ y la humedad del ambiente son capaces de reaccionar con la membrana tratada [25]; por esta razón las membranas, una vez se extraen de la cámara estanca, se introducen en una cámara seca modelo (MBRAUN 120-G) y se realizan todas las medidas rápidamente para evitar el envejecimiento de la superficie.

Un total de nueve membranas fueron tratadas con plasma ECR. En la Tabla 3.3.2.I. se muestran las condiciones experimentales a las que fueron sometidas.

PLASMA RIE

El equipo utilizado consta de una cámara de depósito, donde tiene lugar el proceso de modificación, dotada de un portamuestras sobre el que se coloca la membrana de PE. Antes de la excitación del gas la cámara de depósito se limpia llevándola a una presión de 10^{-5} mbar durante 45 minutos. El sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular Balzers TPG300. El flujo de gas se controla con un MFC Aalborg AFC 2600-PRO. Para generar el plasma se utiliza una fuente de radiofrecuencias PFG 300RF que opera a 13.56 MHz.

Para fijar las condiciones experimentales a que son sometidas las membranas, utilizando SF_6 como gas de descarga, se procede del siguiente modo:

- Se fija el tiempo de modificación en 5 minutos y la presión del gas de descarga en 10^{-1} Torr; se va variando de mayor a menor la potencia de la radiación de radiofrecuencias: 40, 20, 10 y 5 W (valor mínimo). En todos los casos la membrana de PE queda inservible. El plasma de hexafluoruro de azufre es muy agresivo.
- Se disminuye la presión del gas a $5 \cdot 10^{-2}$ Torr y la potencia a 10 y 5 W: la membrana queda inservible a los pocos segundos.
- Finalmente, se fijan las condiciones mínimas para obtener un plasma: 5 W y $2,5 \cdot 10^{-2}$ Torr. El resultado se repite y, a los pocos segundos, la membrana queda inservible.

De todo esto se deduce que el plasma RIE utilizando SF_6 como gas de descarga es demasiado agresivo para la membrana de PE por lo que es imposible llevar a cabo la modificación superficial.

Utilizando Ar como gas de descarga y siguiendo el mismo procedimiento, las condiciones de plasma RIE adecuadas son: 20 W y presión de 10^{-1} Torr durante 5 minutos.

Hay que señalar que las condiciones aquí escogidas no son extrapolables a otros sistemas de generación de plasma ya que las condiciones dependen de muchas variables propias de cada equipo, como pueden ser las dimensiones de la cámara de depósito, la disposición del portamuestras en la cámara, etc...

3.3.3 Preparación de las membranas electrolíticas de poro relleno

Membranas PE-Nafion®

Para asegurar que el electrolito impregna el interior de los poros de la membrana microporosa es conveniente eliminar el agua de la disolución Nafion® [1]; para ello se recupera el electrolito a partir de la disolución comercial y se disuelve posteriormente en etanol en una concentración del 5 % (p/v). Esta disolución Nafion®/Etanol es la que se va a utilizar para recubrir la membrana microporosa de PE.

Las membranas de PE se fijan en un marco de Teflon®, para evitar que se arruguen, y se sumergen en la disolución Nafion®/Etanol. Para facilitar la penetración del electrolito en los poros, la disolución se introduce en un baño de ultrasonidos Branson 3510 durante 4 horas. Una vez transcurrido este tiempo la membrana se extrae de la disolución y se deja secar a temperatura ambiente. Para conseguir un recubrimiento satisfactorio son necesarias un total de cuatro inmersiones en la disolución Nafion®/Etanol.

3.3.3.1 Optimización del tratamiento de plasma ECR

Como se ha comentado, un total de nueve membranas han sido tratadas con plasma ECR: seis de ellas con Ar como gas de descarga y tres con SF₆. Sin embargo, el estudio de las nueve membranas sería demasiado extenso y por ello se han seleccionado dos tratamientos de los nueve: uno de ellos con Ar y el otro con SF₆. La selección del tratamiento más adecuado, a la hora de preparar membranas para uso en PEMFC, se ha realizado de la siguiente forma:

- Se preparan nueve membranas de PE-Nafion®, tratadas en las distintas condiciones experimentales de plasma, indicadas en la Tabla 3.3.2.I.
- Se prepara una membrana PE-Nafion® en la que la matriz de PE no ha sido modificada mediante plasma.
- Se evalúa la conductividad transversal de las diez membranas utilizando el dispositivo descrito en el apartado: 2.3.4 / *Caracterización eléctrica/ Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)*.
- Se escogen las condiciones experimentales de plasma, utilizando Ar y SF₆ como gases de descarga, que conducen a las membranas de mayor conductividad transversal.

Membranas PE-SHSBS

El electrolito S-HSBS desarrollado previamente se disuelve en Cloroformo/Etanol (80/20) al 5% (p/v). Al igual que en el caso de las membranas PE-Nafion®, las matrices de PE se colocan en un marco de Teflon® y se sumergen en la disolución de S-HSBS la cual se mantiene en un baño de ultrasonidos durante 4 horas, repitiéndose el procedimiento cuatro veces con cada membrana para lograr un recubrimiento satisfactorio.

Al igual que en el caso de las membranas PE-Nafion®, las membranas PE-SHSBS se preparan sólo con las matrices de PE tratadas con los tratamientos de plasma ECR escogidos a partir de las mejores medidas de conductividad transversal realizadas con membranas PE-Nafion®. Así como también, con las matrices tratadas con plasma RIE y Ar como gas de descarga.

3.3.4 Técnicas analíticas

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las membranas de poro relleno preparadas se han observado superficialmente por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico de barrido ambiental (MEBA) Philips XL30.

Espectroscopia infrarrojo (FTIR)

Esta técnica ya ha sido descrita en el apartado 2.3.4. *Técnicas analíticas/ Caracterización microestructural/ Espectroscopia Infrarrojo*.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS se obtuvieron con un equipo modelo VG Escalab 200R dotado con la radiación MgK_{α} ($h\nu=1253.6$ eV) y un analizador de electrones hemisférico. El espectrómetro se calibra con los picos Cu 2p_{3/2} y Au 4f_{7/2}. Se registran los picos de los niveles internos: C 1s y O 1s. Se realizan entre 40 y 100 barridos de cada región del espectro para conseguir una relación señal/ ruido aceptable en un tiempo de adquisición razonable.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica ya ha sido descrita en el apartado 2.3.4. *Técnicas analíticas/ Caracterización microestructural/ Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*.

Análisis mecano-dinámico (DMA)

Esta técnica ya ha sido descrita en el apartado 2.3.4. *Técnicas analíticas/ Caracterización microestructural/ Análisis mecano-dinámico (DMA)*.

Capacidad de absorción metanol/agua

Esta técnica ya ha sido descrita en el apartado 2.3.4. *Técnicas analíticas/ Análisis del grado de sulfonación y del contenido en agua (water uptake)* aplicando la expresión / 2.3.4.1/. El estudio se realiza para agua, así como para distintas disoluciones de metanol en agua (1, 2, 3, 4, 5 y 10 M).

Permeabilidad de metanol

Para estudiar la permeabilidad de metanol a través de las membranas de poro relleno: PE-Nafion® y PE-SHSBS se sigue el mismo procedimiento

experimental que el detallado en el apartado: *2.3.4 Técnicas analíticas/ Permeabilidad de metanol*.

La membrana de Nafion® empleada en este estudio se ha obtenido por *casting* a partir de la disolución comercial con un espesor de 85 µm. Los espesores de las membranas de poro relleno están comprendidos entre 17 y 55 µm. La membrana de S-HSBS se ha obtenido por *casting* a partir de la disolución de S-HSBS/ (Cloroformo/Etanol 80/20) con un espesor de 46 µm.

Determinación de los Coeficientes de Difusión Aparente de agua (CDA_{Aqua}) y metanol (CDA_{Met})

La determinación de los CDA de agua y metanol se realiza utilizando el mismo dispositivo empleado para realizar el estudio de la permeabilidad (2.3.4. *Técnicas analíticas/ Permeabilidad de metanol*). La diferencia consiste en que en este caso se utiliza metanol puro, en vez de una mezcla de metanol y agua, en el compartimento de la izquierda. Una vez se coloca la membrana en contacto con los dos compartimentos, se recogen alícuotas de ambos a distintos tiempos (0.5, 1, 2, 4, 6 y 24 horas). Posteriormente, de las alícuotas recogidas del compartimento de agua se determina la concentración de metanol mediante GC, mientras que de las alícuotas del compartimento de metanol se determina la concentración de agua mediante la técnica de valoración con el reactivo Karl Fischer.

El equipo empleado para realizar la determinación de agua consta de un Titroprocessor 682 acoplado con un dosificador Dosimat 665. El reactivo Karl Fischer utilizado fue Hydranal Composite 5K (1mL ~ ca. 5 mg H₂O). Se determina el equivalente del reactivo Karl Fischer (ERKF) a partir del volumen de reactivo que consumen 10 mg de agua desionizada. A partir de éste se calcula la concentración de agua en metanol aplicando la siguiente expresión:

$$\frac{\text{mg agua}}{100 \text{ ml}} = \frac{V_{RKf}(\text{ml}) \cdot ERKF \left(\frac{\text{g agua}}{\text{ml RKf}} \right) \cdot 1000}{V_{\text{muestra}}(\text{ml})} \cdot 100 \quad / 3.3.4.1/$$

donde V_{RKf} es el volumen de reactivo Karl Fischer empleado en la valoración, ERKF es el equivalente del reactivo Karl Fischer utilizado y V_{muestra} es el volumen de la muestra adicionado para valorar.

A partir de la representación de la concentración, dividida por el área de la membrana en contacto con las disoluciones, frente al tiempo se obtiene una recta de cuya pendiente se determina CDA_{agua} para cada membrana.

Igualmente, al representar la concentración de metanol (por unidad de área), obtenida mediante GC, frente al tiempo. A partir de la pendiente de la recta se determina CDA_{Met} de las membranas.

La membrana de Nafion® empleada en este estudio se ha obtenido por casting a partir de la disolución comercial con un espesor de 265 μm . Las membranas de poro relleno tienen un espesor comprendido entre 17 y 55 μm . La membrana de S-HSBS se ha obtenido asimismo por casting a partir de la disolución de S-HSBS en (Cloroformo/Etanol 80/20) y presenta un espesor de 262 μm .

3.4 Tratamiento con plasma de las membranas microporosas de PE

3.4.1 Espectroscopía infrarrojo (FTIR-ATR)

En la figura 3.4.1.1. se muestran los espectros ATR de la superficie de las membranas de PE tratadas con plasma ECR y usando Ar como gas de descarga. La parte izquierda de la figura muestra los espectros correspondientes a los tratamientos con 100 W de potencia durante 20, 40 y 240 minutos y en la parte derecha se presentan los espectros correspondientes a una potencia de 150 W e idénticos tiempos de exposición.

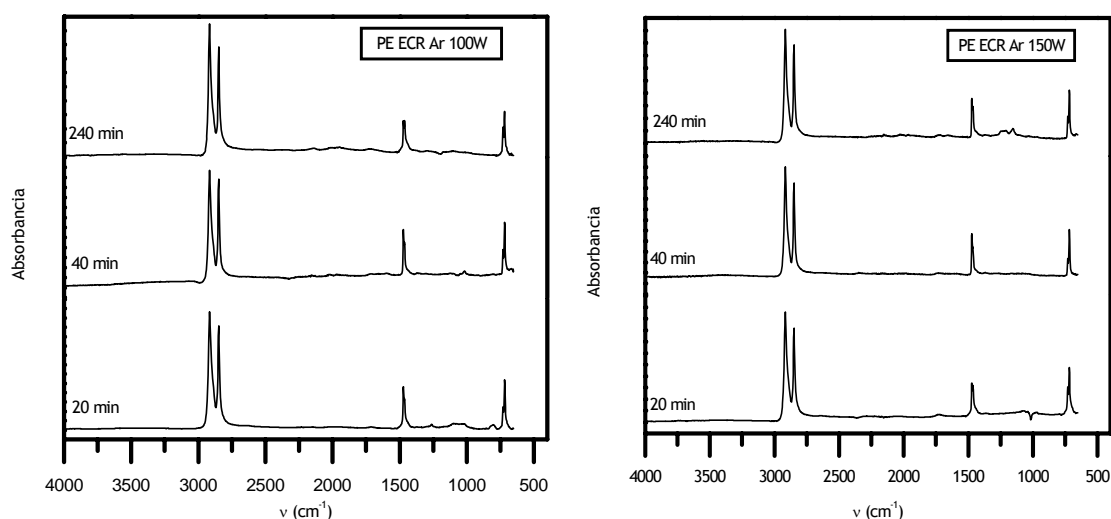


Figura 3.4.1.1. Espectros FTIR-ATR obtenidos de las membranas microporosas de PE tratadas con plasma ECR y Ar como gas de descarga.

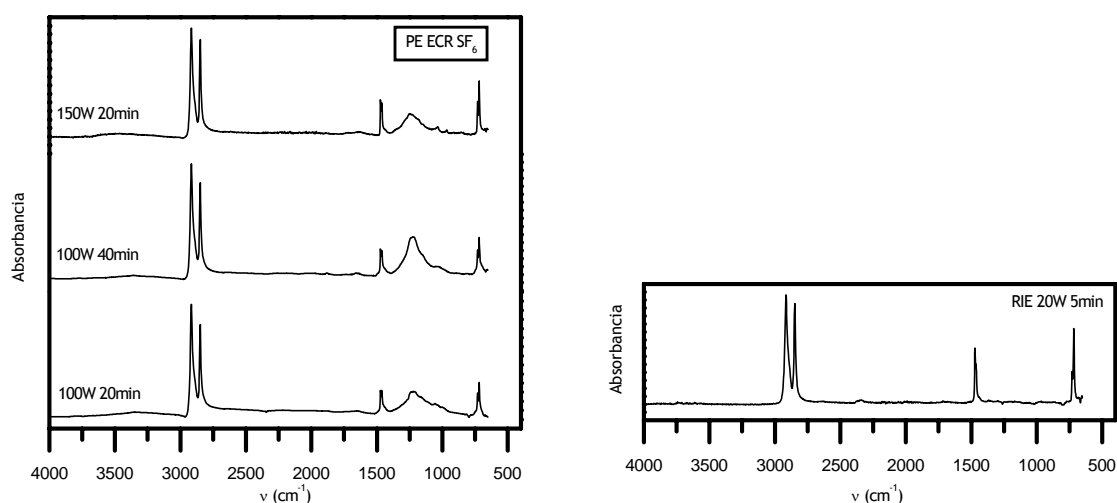


Figura 3.4.1.2. Espectros FTIR-ATR obtenidos para las membranas microporosas de PE tratadas con plasma ECR y SF_6 (izquierda) y plasma RIE y Ar (derecha)

Como se puede observar, los espectros muestran las bandas típicas del PE: doblete a ν_{\max} 710 y 730 cm^{-1} aproximadamente, debido al balanceo del grupo CH_2 ; doblete a ν_{\max} 1472 cm^{-1} aproximadamente, debido a la deformación del grupo CH_2 y doblete a ν_{\max} 2848 y 2915 cm^{-1} aproximadamente, debido a la vibración simétrica y asimétrica del átomo de hidrógeno del grupo CH_2 . Estos resultados sugieren que cuando se emplea Ar como gas de descarga no se introducen grupos funcionales nuevos en la superficie del PE.

Por el contrario, en el plasma ECR cuando el gas de descarga utilizado es SF_6 aparece una banda muy intensa alrededor de 1225 cm^{-1} asociada a la existencia de enlaces C-F_x en la superficie del PE (figura 3.4.1.2. izquierda).

Al igual que ocurría en el caso del plasma ECR, cuando se aplica el plasma RIE utilizando Ar como gas de descarga no se observa la aparición de nuevos grupos funcionales en la superficie del PE (figura 3.4.1.2. derecha).

3.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de las membranas de PE tratadas con plasma ECR y Ar como gas de descarga se muestran en la figura 3.4.2.1. Dichos espectros revelan la existencia de oxígeno en la superficie del PE el cual estaría asociado con la adsorción de moléculas de agua al entrar en contacto la muestra con el aire. Hay que tener en cuenta que la superficie de PE, tras el tratamiento con plasma queda activada y una exposición a la atmósfera, aunque sea muy breve, puede ser suficiente para que el oxígeno interaccione con ella.

En la Tabla 3.4.2.1. se muestra la relación de átomos de oxígeno respecto a los átomos de carbono en la superficie. Puede verse cómo aumenta al aumentar el tiempo de exposición para una misma potencia, así como también cuando, para un mismo tiempo de exposición, se aumenta la potencia de la fuente de plasma utilizada.

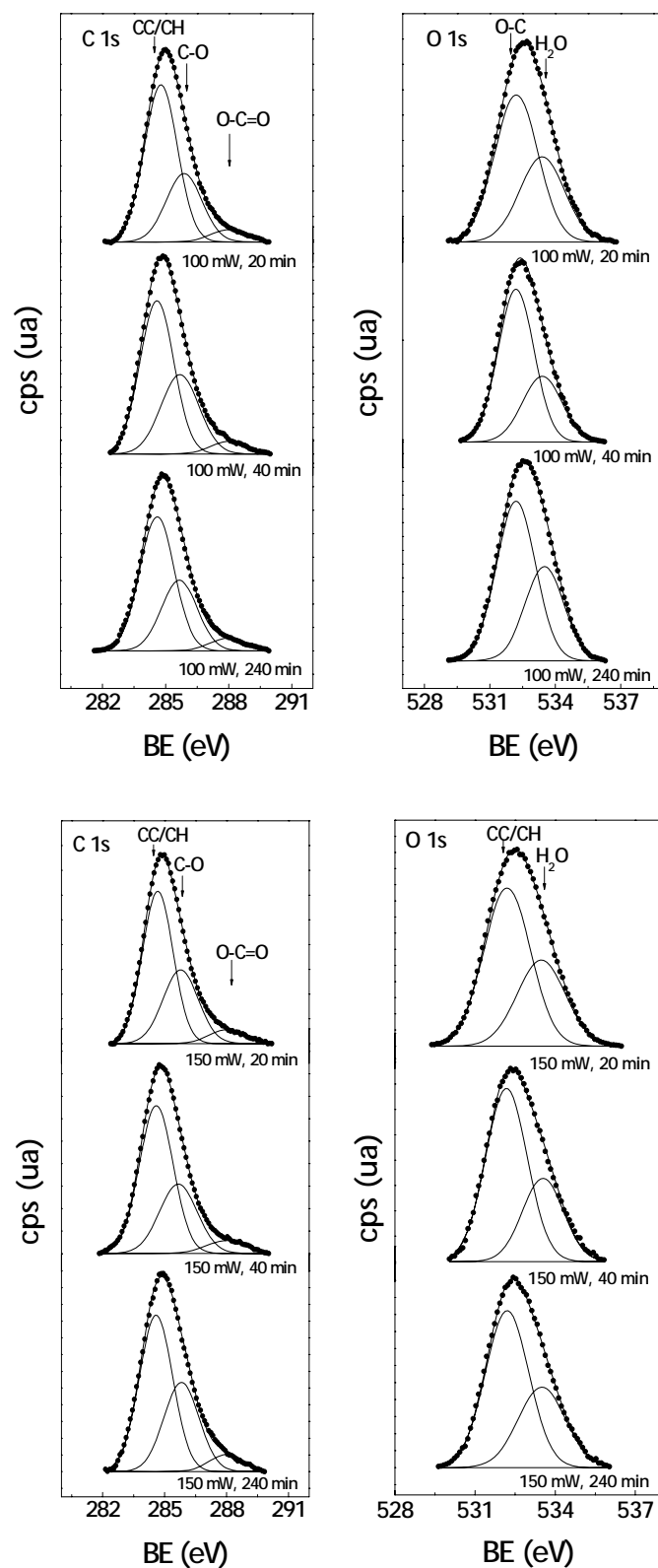


Figura 3.4.2.1. Espectros obtenidos mediante XPS de las membranas microporosas de PE tratadas con plasma ECR y Ar como gas de descarga.

Tabla 3.4.2.I. Energías de ligadura de niveles internos

Muestra	C 1s	O 1s	O/C atomo
ECR 100 W, 20 min	284.8 (64) 285.9 (30) 288.0 (6)	532.2 (63) 533.4 (37)	0.069
ECR 150 W, 20 min	284.7 (60) 285.8 (33) 288.0 (7)	532.2 (64) 533.5 (36)	0.086
ECR 100 W, 40 min	284.7 (60) 285.8 (35) 288.0 (5)	532.2 (68) 533.4 (32)	0.076
ECR 150 W, 40 min	284.7 (61) 285.7 (32) 288.0 (7)	532.2 (68) 533.5 (32)	0.092
ECR 100 W, 240 min	284.7 (61) 285.7 (33) 288.0 (6)	532.2 (63) 533.5 (37)	0.101
ECR 150 W, 240 min	284.7 (59) 285.8 (35) 288.0 (6)	532.2 (64) 533.5 (36)	0.113

3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los termogramas de las membranas de PE tratadas con plasma ECR y Ar como gas de descarga se muestran en la figura 3.4.3.1. Al someter al PE sin tratamiento de plasma a un proceso de calentamiento se observa, en el correspondiente termograma, un pico endotérmico asociado al proceso de fusión del polímero y que aparece centrado en 143 °C. Asimismo, cuando se lleva a cabo el enfriamiento de esta misma muestra se detecta un pico exotérmico centrado en 113°C y relacionado con el proceso de cristalización de las cadenas de PE. Por otra parte, al someter a los mismos procesos de calentamiento y enfriamiento a una membrana de PE previamente tratada con plasma ECR y Ar como gas de descarga, se observa un desplazamiento del pico

correspondiente a la fusión a temperaturas ligeramente inferiores, así como también una disminución del área del pico de cristalización. Estos resultados indican que el tratamiento con plasma induce una disminución de la capacidad de cristalización de las cadenas de PE, que estaría relacionada con procesos de entrecruzamiento entre cadenas, rotura de enlaces C-H y posterior reorganización. Es importante tener en cuenta que debido a la microestructura de las membranas de PE utilizadas (figura 3.3.1.1.), la superficie real expuesta al tratamiento de plasma es muy alta por lo que, aunque éste sea superficial, afecta a gran parte del material y sus efectos pueden ser detectados en el análisis térmico.

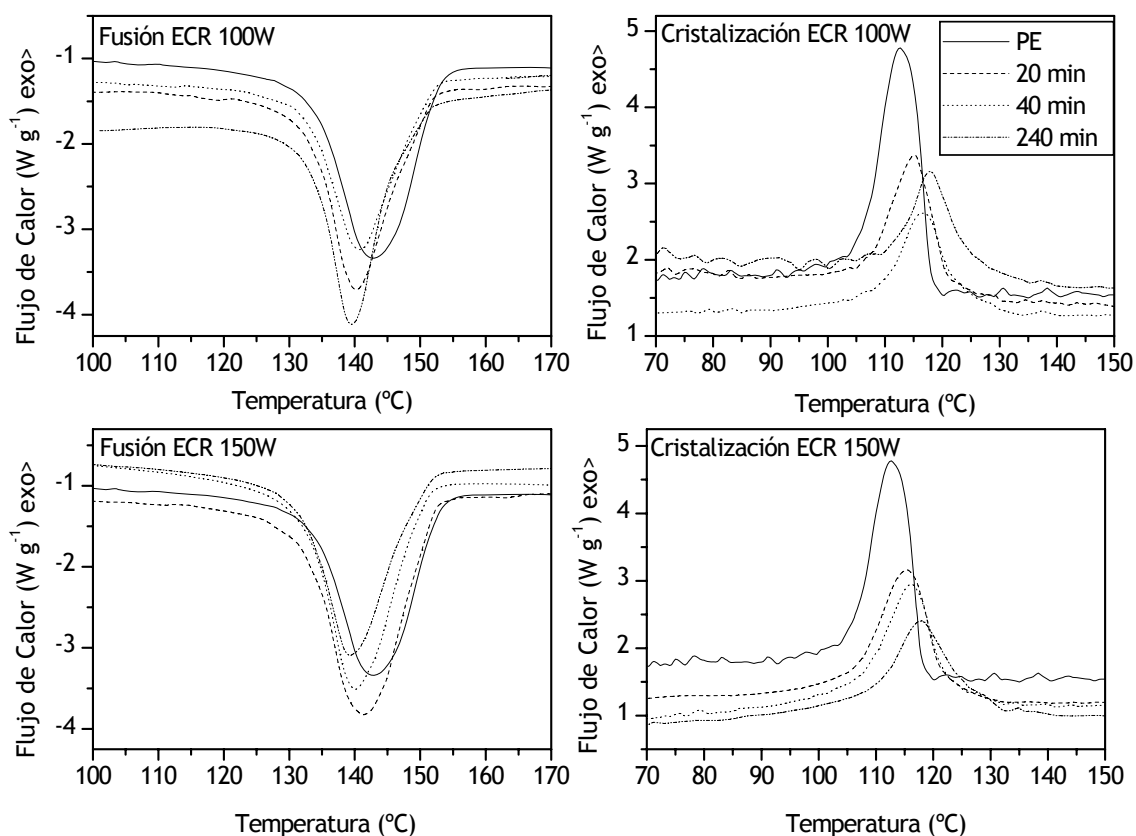


Figura 3.4.3.1. Termogramas obtenidos por DSC para las membranas microporosas de PE sin tratamiento y tratadas con plasma ECR y Ar como gas de descarga.

En la figura 3.4.3.2. se muestran los termogramas DSC para las membranas microporosas de PE sin tratar y tratadas con plasma ECR utilizando SF_6 como gas de descarga. Nuevamente se observa que la fusión del PE se produce a una temperatura ligeramente inferior cuando está tratado con plasma y también que el área del pico de cristalización disminuye

notablemente, lo que indica una menor capacidad de cristalización por parte de la membrana tratada.

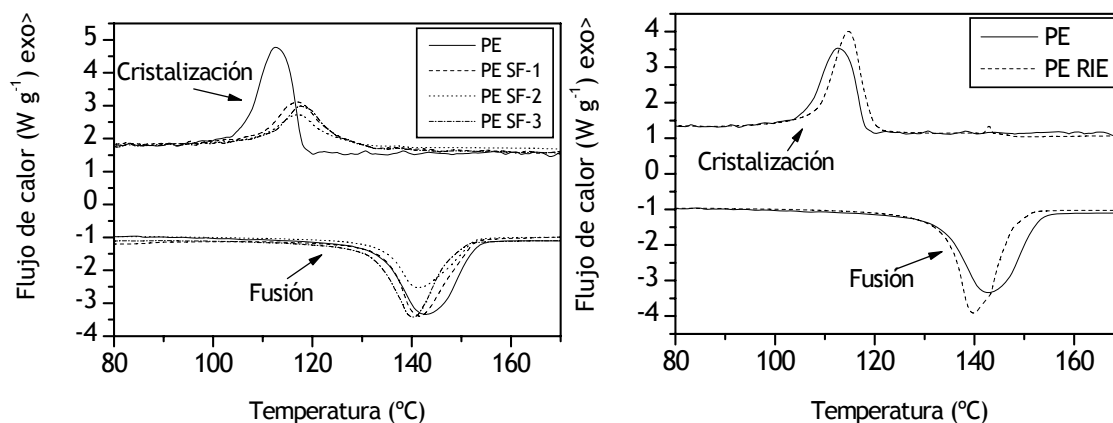


Figura 3.4.3.2. Termogramas obtenidos por DSC para las membranas microporosas de PE sin tratar y tratadas con plasma ECR y SF₆ como gas de descarga (izquierda) y plasma RIE y Ar (derecha).

Sin embargo, cuando se trata el PE con plasma RIE y Ar como gas de descarga no se observa la disminución del área del pico correspondiente a la cristalización. Esto podría ser debido a que los tiempos de exposición al plasma RIE empleados son mucho menores (5 minutos).

3.5 Incorporación de Nafion® a las membranas microporosas de PE tratadas con plasma

Una vez sometidas al tratamiento con plasma, las membranas microporosas de PE se recubren con el electrolito Nafion® que es el encargado de proporcionar la capacidad de conducir los protones. El electrolito Nafion® es introducido en el interior de los poros de la matriz de PE mediante inmersiones de la membrana en la disolución Nafion®/Etanol tal y como se explica en la parte experimental de este capítulo. Para determinar el número de inmersiones necesario que recubra satisfactoriamente los poros de la matriz se recogen imágenes superficiales SEM, encontrándose que hay que realizar al menos cuatro inmersiones de la membrana para conseguir un recubrimiento eficaz. En la figura 3.5.1. se muestran las imágenes SEM para el PE y para el PE con distinto número de recubrimientos.

3.5.1 Optimización del tratamiento de plasma ECR

Las membranas de poro-relleno obtenidas a partir de los nueve tratamientos con plasma ECR (Tabla 3.3.2.I.) y posteriormente recubiertas con Nafion® se han caracterizado desde un punto de vista eléctrico mediante EIS, con el fin de determinar qué condiciones en el tratamiento de plasma resultan más adecuadas y efectivas para lograr el objetivo final de este trabajo: desarrollo de membranas intercambiadoras de protones para PEMFC.

La caracterización eléctrica consiste en determinar, a partir de los correspondientes diagramas de Nyquist, la resistencia eléctrica que ofrece la membrana y calcular, a partir de ella, el valor de la conductividad a distintos tiempos de hidratación.

En la figura 3.5.1.1. se representa, a modo de ejemplo, el diagrama de Nyquist obtenido para una de las membranas de poro-relleno, en el cual se diferencian claramente dos zonas: a altas frecuencias se observa una línea recta paralela al eje de ordenadas que se identifica, generalmente, con la inductancia propia de una bobina; esta inductancia se debe al transporte de los electrones a través de los electrodos y, en general, a todos los elementos metálicos que componen el dispositivo de medida utilizado. A intermedias y

bajas frecuencias se manifiestan los procesos de difusión representados en el espectro por la impedancia Warburg.

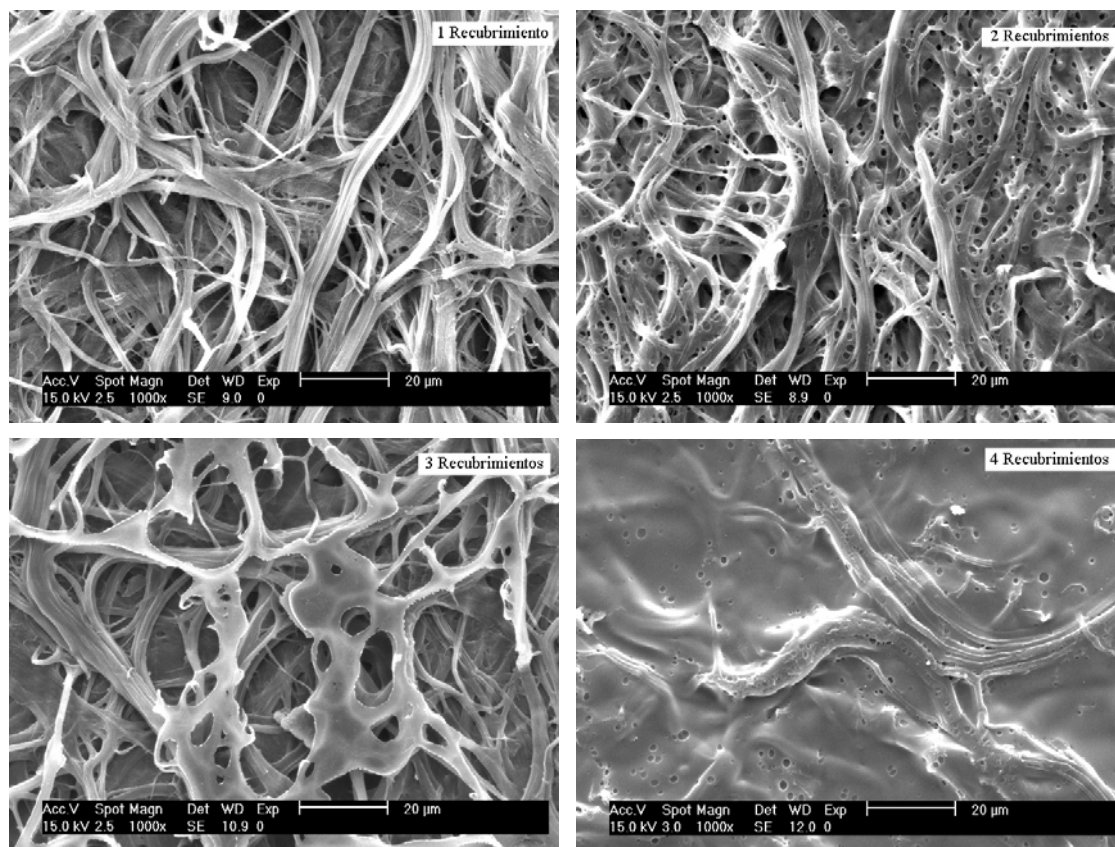


Figura 3.5.1. Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la membrana de PE con distinto número de recubrimientos.

La resistencia de la membrana se obtiene a partir del valor de corte del espectro con el eje Z' , determinándose el valor de la conductividad aplicando la expresión /2.3.4.2/. En la figura 3.5.1.2. se representa la conductividad en función del tiempo de hidratación para cada membrana.

En todos los casos se consiguen valores de conductividad muy similares, del orden de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, si bien algo superiores cuando la membrana de PE ha sido tratada con plasma y Ar como gas de descarga. El tratamiento ECR a una potencia de 150 W durante 40 min proporciona el valor más alto de conductividad; esto hace que sea el tratamiento elegido para continuar con el estudio de las membranas de PE tratadas con plasma ECR y gas de descarga Ar.

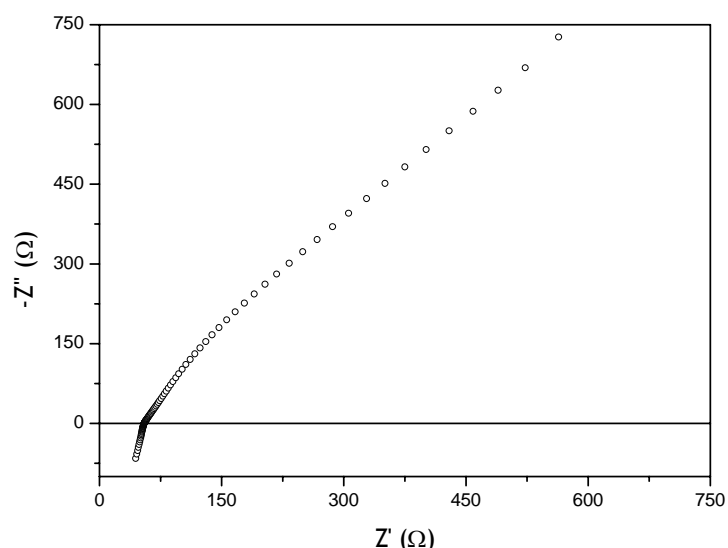


Figura 3.5.1.1. Diagrama de Nyquist a 6h de hidratación para la membrana PE-Nafion® tratada con plasma ECR y Ar como gas de descarga durante 240 min.

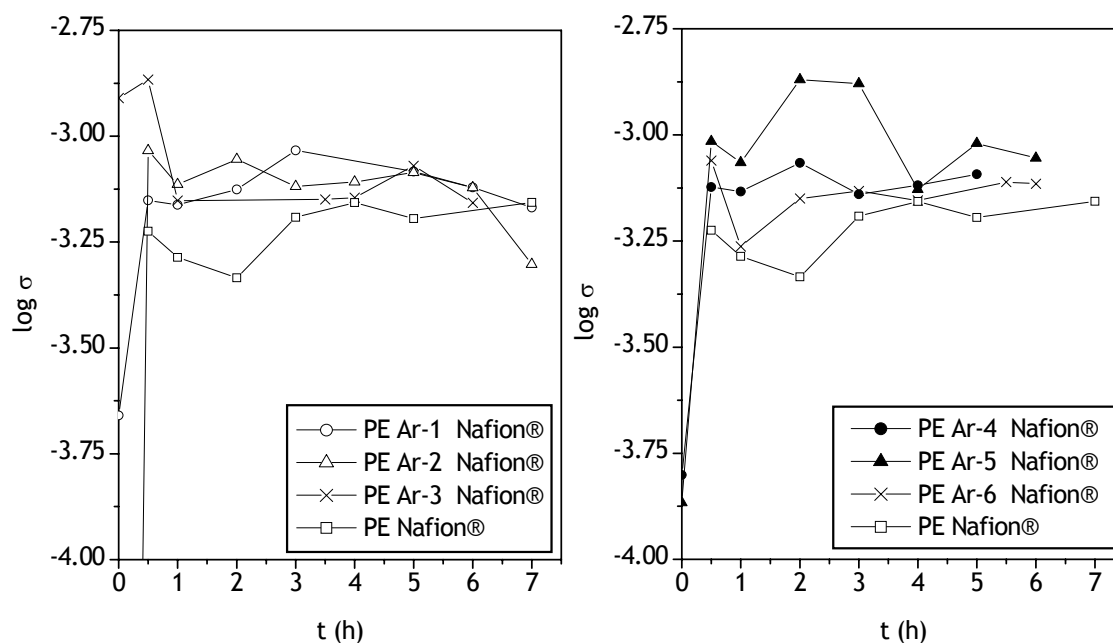


Figura 3.5.1.2. Logaritmo de la conductividad en función del tiempo de hidratación para las membranas PE-Nafion® tratadas con plasma ECR y Ar como gas de descarga.

Cuando se emplea como gas de descarga SF_6 y se preparan las membranas de poro-relleno, la conductividad obtenida es, al igual que en el caso de Ar, del orden de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ como puede verse en la figura 3.5.1.3. Cabe destacar que la conductividad es siempre ligeramente superior que para el PE sin tratamiento, siendo las condiciones experimentales de 100 W de potencia durante 20min, las que proporcionan el valor más alto de

conductividad; por ello dichas condiciones son las elegidas con gas de descarga SF_6 para continuar el estudio.

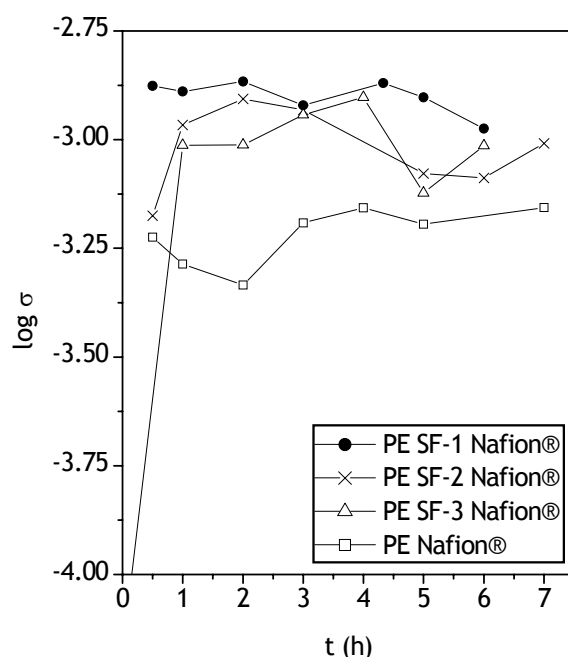


Figura 3.5.1.3. Logaritmo de la conductividad obtenida mediante EIS para las membranas de PE tratadas con plasma ECR y SF_6 como gas de descarga y recubiertas con Nafion®

3.5.2 Caracterización microestructural

En resumen y según todo lo visto hasta ahora, las membranas de poro relleno objeto de estudio son las que aparecen en la Tabla 3.5.2.I., donde se detalla la nomenclatura que se utilizará a partir de ahora y el tratamiento de plasma al que se ha sometido cada una de ellas.

TABLA 3.5.2.I. Membranas de poro relleno PE-Nafion®

Membrana	Plasma	Gas de descarga	Potencia (W)	Tiempo (min)	Electrolito
PE-Nafion® I	--Sin tratamiento de plasma--				Nafion®
PE-Nafion® II	ECR	Ar	150	40	Nafion®
PE-Nafion® III	ECR	SF_6	100	20	Nafion®
PE-Nafion® IV	RIE	Ar	20	5	Nafion®

3.5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes registradas mediante SEM (figura 3.5.2.1.1.) permiten observar que el recubrimiento se ha producido satisfactoriamente; se advierte la microestructura fibrosa propia de la matriz de PE, perfectamente recubierta por el electrolito Nafion® que es el que va a actuar como conductor protónico.

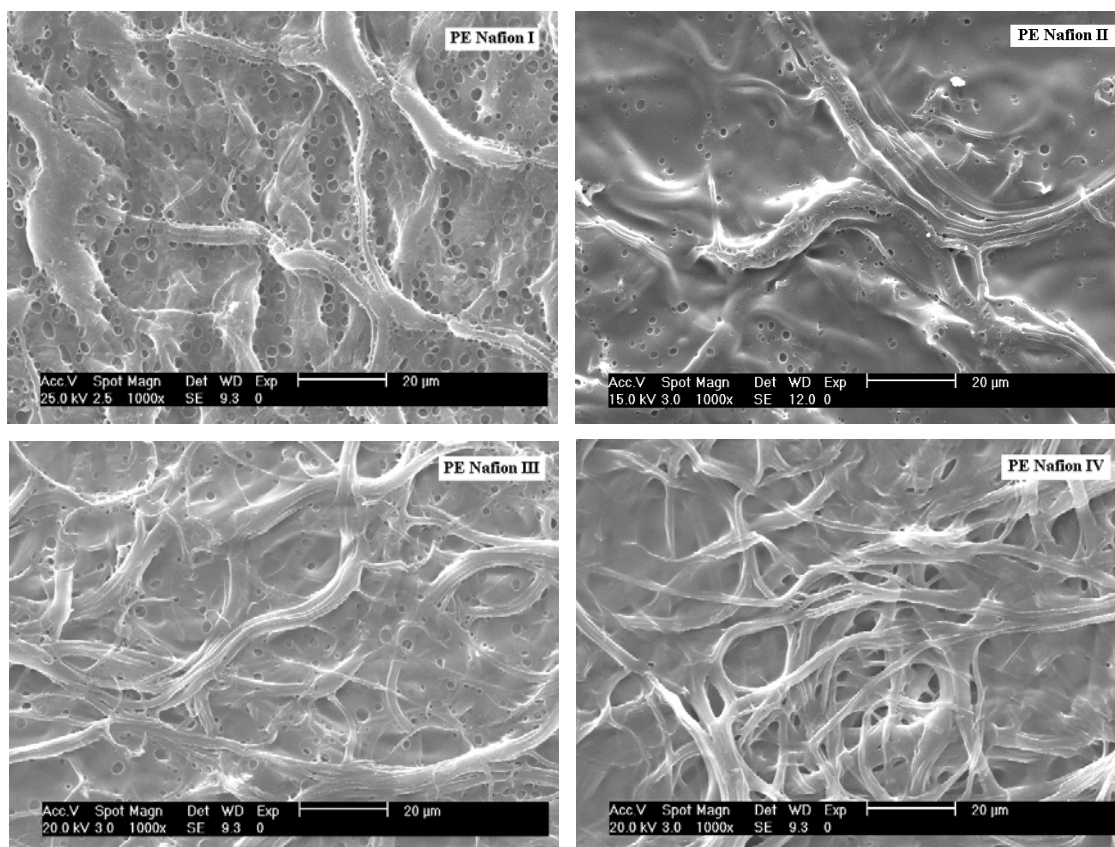


Figura 3.5.2.1.1. Imágenes SEM de la superficie de las membranas de poro relleno PE-Nafion®

3.5.2.2. Espectroscopia infrarrojo (FTIR-ATR)

Los espectros ATR de Nafion®, PE y de las membranas de poro relleno PE-Nafion® se muestran en la figura 3.5.2.2.1. Para la membrana comercial Nafion® se observa un espectro relativamente sencillo, únicamente aparecen bandas en la región entre 1000 y 1200 cm^{-1} . La estructura de Nafion® está basada en un esqueleto fluorocarbonado con ramificaciones también fluorocarbonadas que poseen grupos sulfónicos terminales (figura 1.1.8.). En el espectro ATR de Nafion® se observan dos picos intensos a ν_{max} 1201 y 1145

cm^{-1} debidos a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos CF_2 y CF_3 respectivamente; el pico que aparece a ν_{max} 1057 cm^{-1} está relacionado con la vibración de tensión del enlace C-F y finalmente aparece un pico entorno a ν_{max} 1000 cm^{-1} relacionado con la vibración de tensión del enlace S=O del grupo sulfónico [28].

Los espectros que se obtienen para las membranas de poro relleno son muy similares al de la membrana comercial, lo cual demuestra que efectivamente el electrolito Nafion® está recubriendo satisfactoriamente las fibras de PE. Además de las bandas en la región de 1000 a 1200 cm^{-1} , en las membranas PE-Nafion® II, III y IV aparece el doblete propio del PE entorno a ν_{max} 3000 cm^{-1} debido a la vibración simétrica y asimétrica del átomo de hidrógeno del grupo $-\text{CH}_2-$.

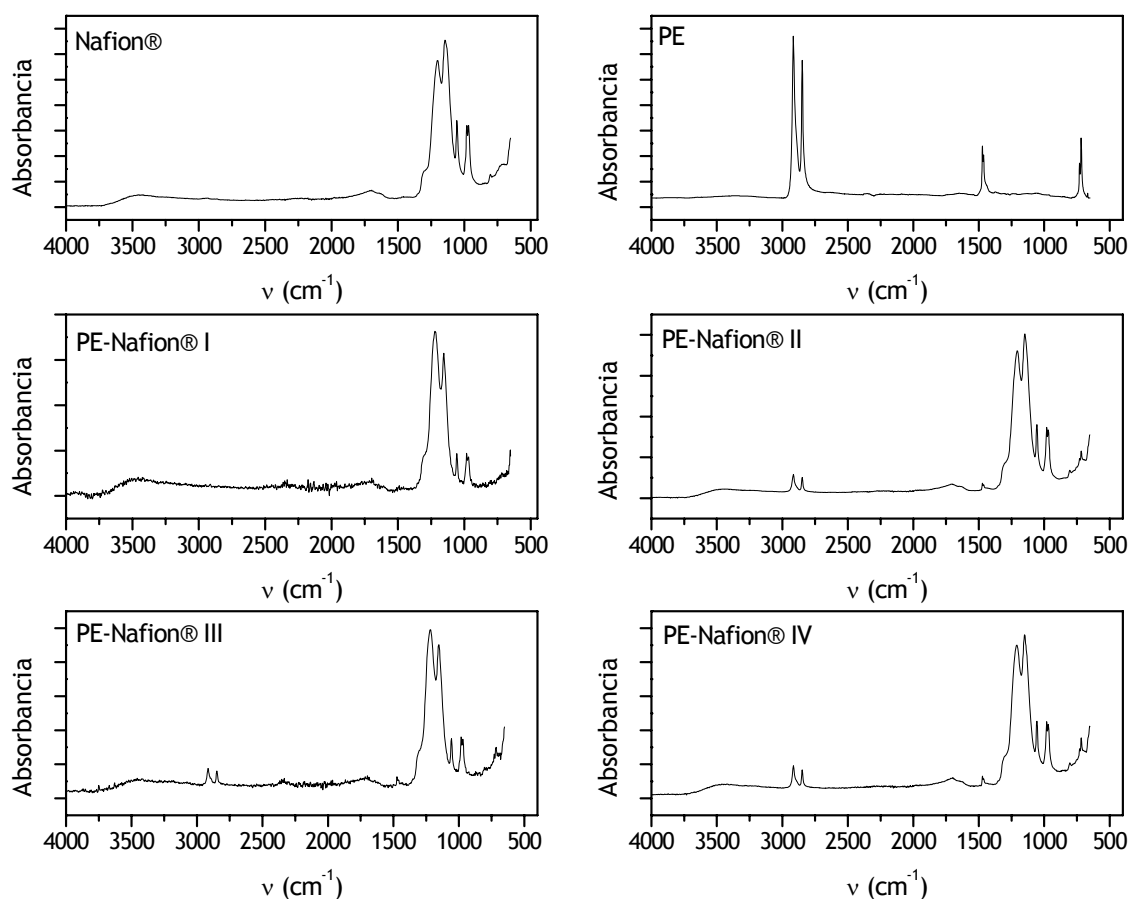


Figura 3.5.2.2.1. Espectros FTIR-ATR de las membranas Nafion®, PE y PE-Nafion®.

3.5.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la figura 3.5.2.3.1. se muestran los termogramas obtenidos mediante DSC para las membranas de poro-relleno, PE-Nafion I a IV. Debido a la alta cristalinidad del PE el pico de fusión es intenso y las relajaciones de Nafion®, que se comentarán más adelante en el apartado 3.5.2.4, pasan totalmente inadvertidas. La temperatura de fusión del PE aparece en todos los casos entorno a 140°C.

Aparece además, en los termogramas de las membranas PE-Nafion® I, III y IV, una endoterma entorno a 80°C que podría estar relacionada con la pérdida de agua adsorbida por la muestra, antes del proceso de calentamiento.

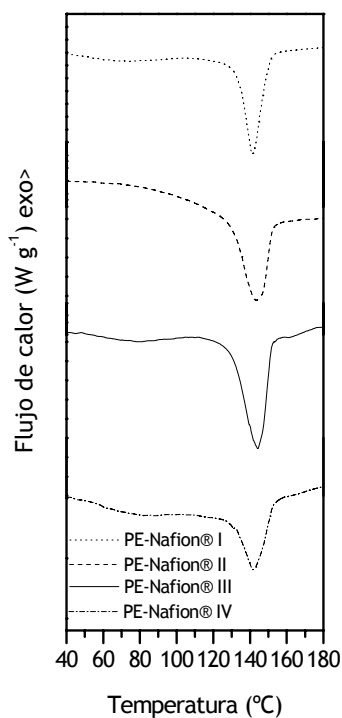


Figura 3.5.2.3.1. Termogramas obtenidos mediante DSC para las membranas de poro relleno PE-Nafion®.

3.5.2.4 Análisis mecanodinámico (DMA)

La figura 3.5.2.4.1. muestra los espectros obtenidos mediante análisis mecanodinámico para Nafion® y PE. En la parte izquierda de la figura se representa el módulo de pérdidas (E'') y en la parte derecha la tangente del ángulo de desfase ($\tan\delta$), ambos en función de la temperatura.

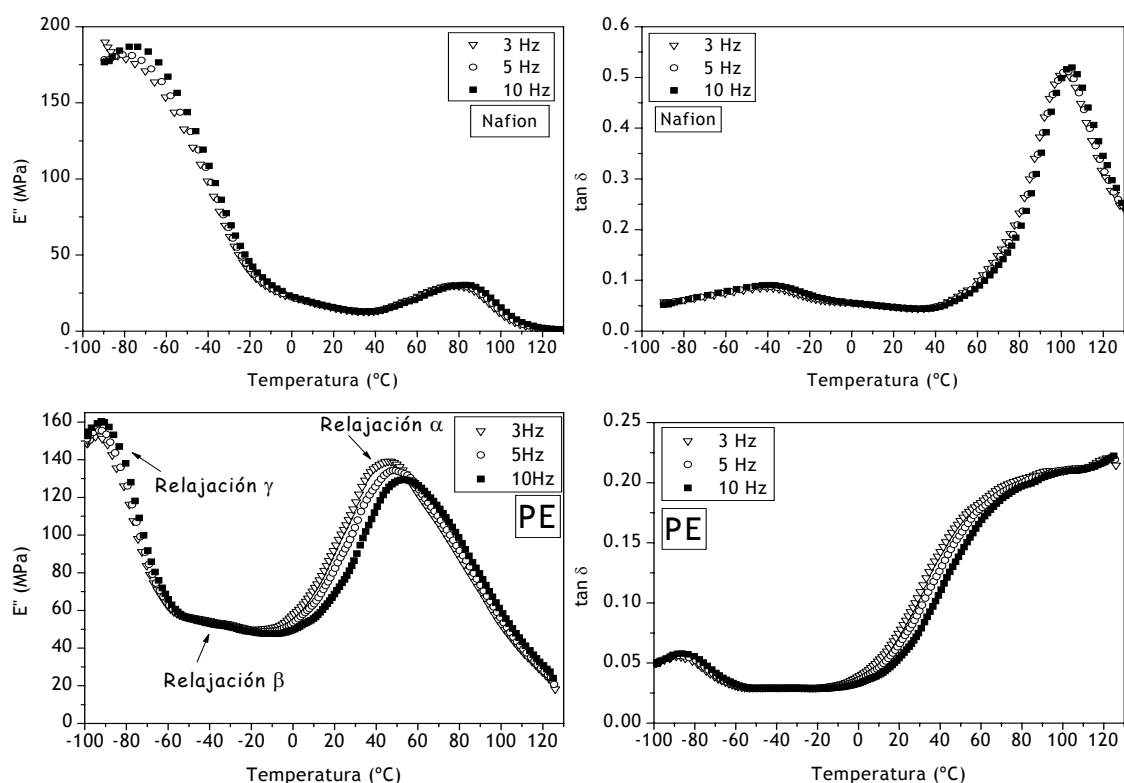


Figura 3.5.2.4.1. Modulo de pérdidas (izquierda) y tangente de δ (derecha) frente a la temperatura a distintas frecuencias.

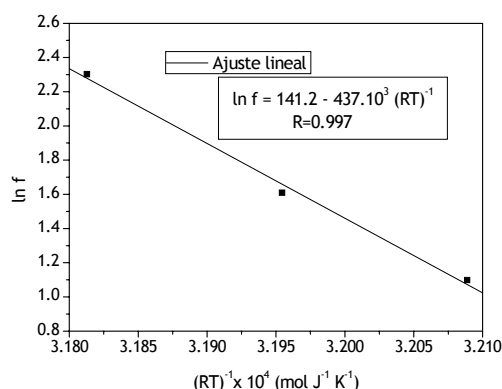


Figura 3.5.2.4.2. Representación de la ecuación de Arrhenius para la transición vítrea de Nafion®.

Nafion® muestra, en la representación de E'' , una relajación a baja temperatura, alrededor de -80°C , que se podría relacionar con movimientos de las cadenas laterales. Éstas están unidas a la cadena principal por medio de grupos éter, tal como se muestra en la figura 1.1.8. Puede verse también una relajación, entorno a 80°C , que se puede relacionar con la transición vítrea del polímero. En los gráficos de $\tan \delta$, se observan las mismas relajaciones que en E'' , pero desplazadas a más altas temperaturas, como

suele suceder. La relajación relacionada con movimientos de las cadenas laterales aparece a -40°C y la transición vítrea alrededor de 103°C .

Se comprueba, mediante la representación de la ecuación de Arrhenius, expresión /2.4.5.1/, que efectivamente se trata de una transición vítrea ya que presenta una energía de activación de 437 kJ mol^{-1} . La figura 3.5.2.4.2. muestra la representación de la ecuación de Arrhenius y el ajuste lineal, del que se obtiene la energía de activación de la relajación.

Por otra parte, PE manifiesta tres relajaciones mecanodinámicas: la relajación γ propia de los grupos metilénicos entorno a -90°C ; la relajación β , asociada a la parte amorfa ($\approx -30^{\circ}\text{C}$) de baja intensidad puesto que se trata de un PE altamente cristalino; y, finalmente, la relajación α asociada a la parte cristalina, alrededor de 50°C , que aparece muy intensa debido a la alta cristalinidad del PE, que ya se había puesto de manifiesto en los termogramas obtenidos mediante DSC, en los que aparece una endoterma de fusión muy pronunciada (figura 3.4.3.1.). Las tres relajaciones se han determinado a partir de la representación de E'' al observarse con mayor claridad que en los gráficos de $\tan\delta$.

En el caso de las membranas de poro relleno, figura 3.5.2.4.3., se observan espectros mecanodinámicos compuestos por una variedad de relajaciones, en ocasiones solapadas, que son debidas por una parte a la matriz de PE y por otra a Nafion® que recubre los poros de PE. Al presentarse las relajaciones solapadas, el espectro se complica y en ocasiones es difícil determinar exactamente a qué relajación se debe cada banda presente.

La representación de $\tan\delta$ muestra a baja temperatura (entre -80 y -20°C) una serie de relajaciones solapadas que pueden relacionarse con la relajación γ del PE, entorno a -80°C y la relajación de baja temperatura de Nafion®, asociada a movimientos de las cadenas laterales, entorno a -40°C . Se observa también, alrededor de 50°C , un hombro que se relaciona con la relajación α del PE. Finalmente, a alta temperatura, aparece una banda que puede desdoblarse en dos picos y que podría estar relacionada con la transición vítrea de Nafion®, entorno a 100°C , y con la relajación de alta temperatura que muestra el PE alrededor de 120°C .

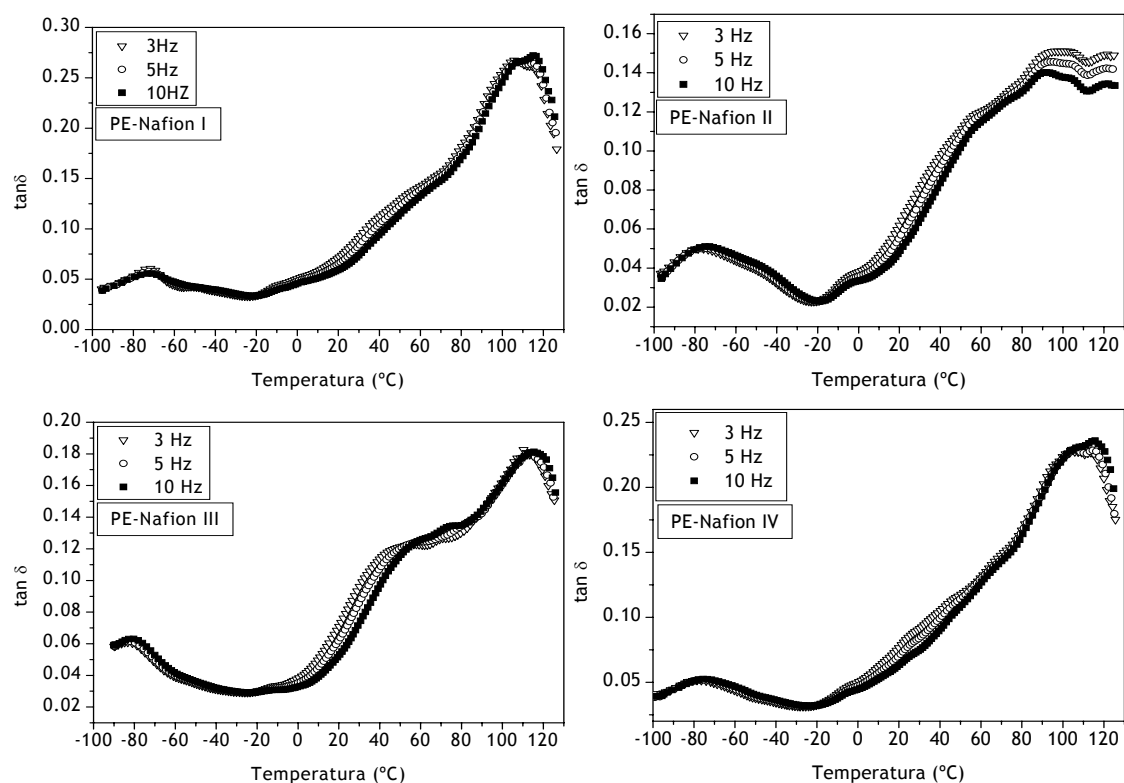


Figura 3.5.2.4.3. Termogramas DMA recogidos para las membranas PE-Nafion.

3.5.2.5. Capacidad de absorción metanol/agua

En la figura 3.5.2.5.1. puede verse cómo varía la absorción de agua y de una serie de disoluciones de metanol/agua de distinta concentración, por parte de las membranas de poro relleno PE-Nafion®. De los resultados obtenidos se deduce que el tratamiento de plasma al que se somete la membrana de PE afecta de diferente forma a la capacidad de absorción. Así, mientras las membranas PE-Nafion® I y III presentan comportamientos similares, con porcentajes máximos de absorción del 45% cuando la concentración de metanol es más alta, las membranas II y IV se comportan de manera distinta. A la membrana II no le influye la concentración de metanol en la capacidad de absorción; sin embargo, la membrana IV absorbe más cantidad de disolvente cuanto mayor es la concentración de metanol. Este hecho deberá tenerse en cuenta en la aplicabilidad de esta membrana en DMFC, puesto que presenta una mayor afinidad por disoluciones de metanol en agua.

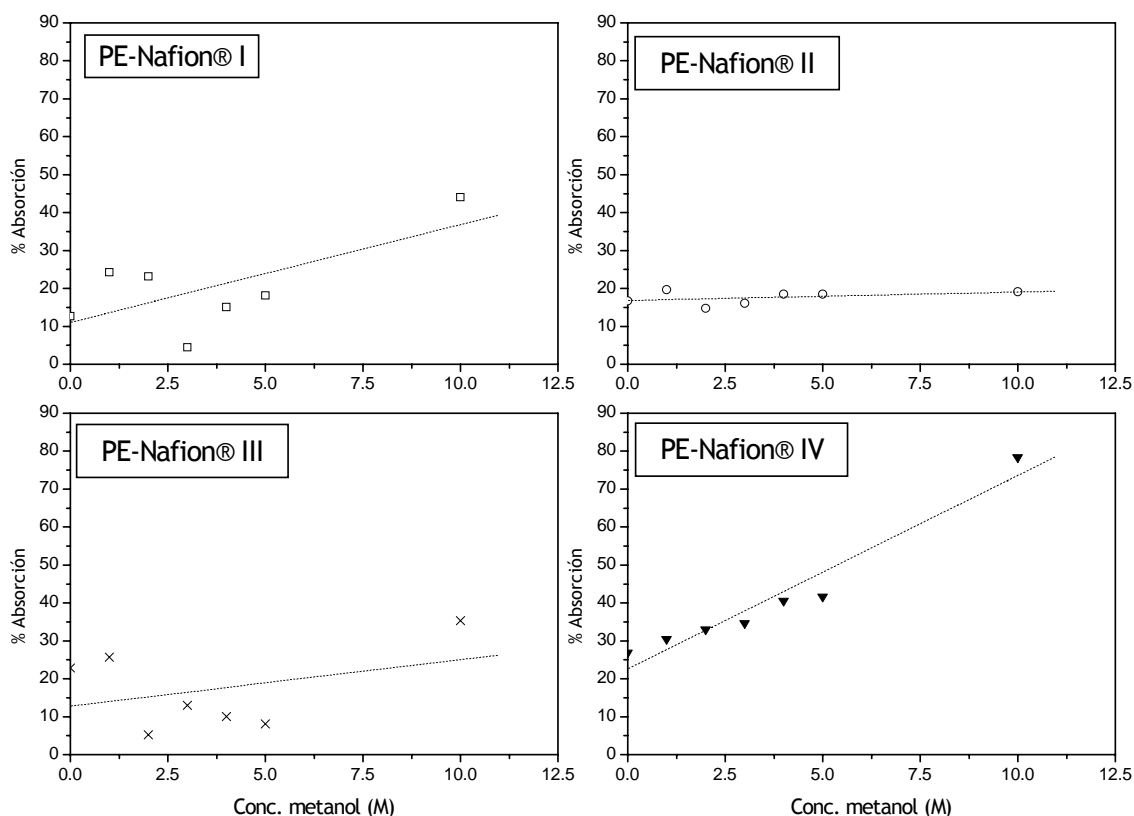


Figura 3.5.2.5.1. Porcentaje de absorción de disoluciones de metanol/agua a distintas concentraciones.

3.5.2.6. Permeabilidad de metanol

En la figura 3.5.2.6.1. se muestra el resultado de la representación de $\frac{C_{Met}(t) \cdot V_{Met}(t) \cdot E}{C_{Met0} \cdot A'}$ frente al tiempo. En los gráficos de Nafion® y de la membrana de poro relleno PE-Nafion® IV, el punto experimental correspondiente a las 24 horas se separa del ajuste lineal, siguiendo una tendencia más bien asintótica. Esto es debido a que la ecuación /2.3.4.3./ resulta válida cuando $C_{Met0} \gg C_{Met}$, es decir, cuando la concentración de metanol en el compartimento del agua es mucho menor a la correspondiente al compartimento de metanol [29]. Esta condición no se cumple para las dos membranas antes mencionadas por lo que, en estos dos casos, el coeficiente de permeabilidad se calcula a partir del ajuste lineal excluyendo el punto experimental recogido a las 24 horas.

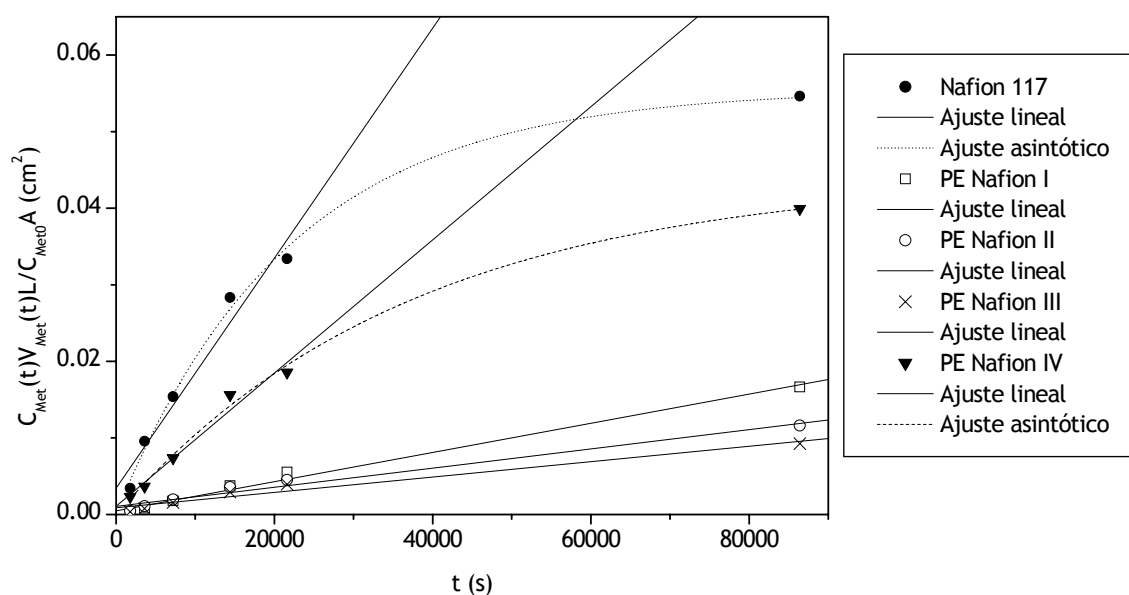


Figura 3.5.2.6.1. Comparación de la permeabilidad de metanol de cada membrana a 60°C

De la pendiente obtenida del ajuste lineal se obtiene el coeficiente de permeabilidad para cada membrana, valores que se recogen en la tabla 3.5.2.6.1. Como cabría esperar, el coeficiente de permeabilidad de todas las membranas de poro relleno es inferior al de la membrana comercial Nafion®. La matriz de PE restringe el hinchamiento de Nafion®, limitando el paso de metanol a través de la membrana. Tal y como ocurría en el análisis de la absorción de disolvente, la membrana PE-Nafion® IV muestra el peor comportamiento, con una mayor permeabilidad de metanol.

TABLA 3.5.2.6.1. Coeficiente de permeabilidad de Nafion® y de las membranas de poro relleno PE-Nafion® a 60°C

Membrana	Nafion® 1100EW 85µm	PE-Nafion I	PE-Nafion II	PE-Nafion III	PE-Nafion IV
P (cm²s⁻¹)	14,7.10⁻⁷	1,9.10⁻⁷	1,3.10⁻⁷	1,0.10⁻⁷	8,7.10⁻⁷
r	0,979	0,995	0,988	0,982	0,985

Como ya se ha comentado, una de las principales limitaciones de Nafion® cuando se emplea como conductor protónico en DMFC, reside en el hecho de que la eficiencia de la pila disminuye a causa del fenómeno conocido como *crossover* o paso de metanol a través del electrolito. A partir de los resultados obtenidos con nuestras membranas se demuestra que la

utilización de una matriz microporosa de PE como soporte del electrolito, puede ser una solución al problema de la permeabilidad de metanol a través de Nafion®.

3.5.2.7. Determinación de los Coeficientes de Difusión Aparente de agua (CDA_{Agua}) y metanol (CDA_{Met})

En este tipo de ensayo se realiza el análisis de la cantidad de metanol que atraviesa la membrana hacia el compartimento de agua, así como la cantidad de agua que atraviesa la membrana en sentido inverso. Inicialmente ambos compartimentos se llenan con agua y metanol puro siendo ésta la única diferencia respecto a los ensayos de determinación de la permeabilidad (apartado 3.5.2.6).

En cada uno de los gráficos de la figura 3.5.2.7.1. aparecen representadas, en función del tiempo, la concentración de metanol por unidad de área que ha atravesado la membrana (puntos vacíos) así como la concentración de agua por unidad de área que ha alcanzado el compartimento de metanol (puntos rellenos). En este caso las membranas siguen una tendencia asintótica a las 24 horas experimentales, siendo el ejemplo más acusado el de la membrana Nafion® que alcanza el valor asintótico a las 4 horas. La membrana Nafion® no es capaz de soportar las condiciones de medida llegando a perforarse en contacto con metanol puro, aún habiendo empleado para los ensayos una membrana de un espesor considerable (265 μm).

A partir de la pendiente del ajuste lineal se determinan los CDA_{Met} y CDA_{Agua} , valores que se recogen en la Tabla 3.5.2.7.1. Cabe destacar el hecho de que cuando Nafion® recubre los poros de la matriz de PE, ambos coeficientes son en todos los casos, inferiores a los de la membrana comercial.

Por otra parte, los resultados recogidos en la Tabla 3.5.2.7.1. indican para todas las membranas, mayores coeficientes de difusión de agua que de metanol. Puesto que ambos disolventes atraviesan la membrana utilizando los

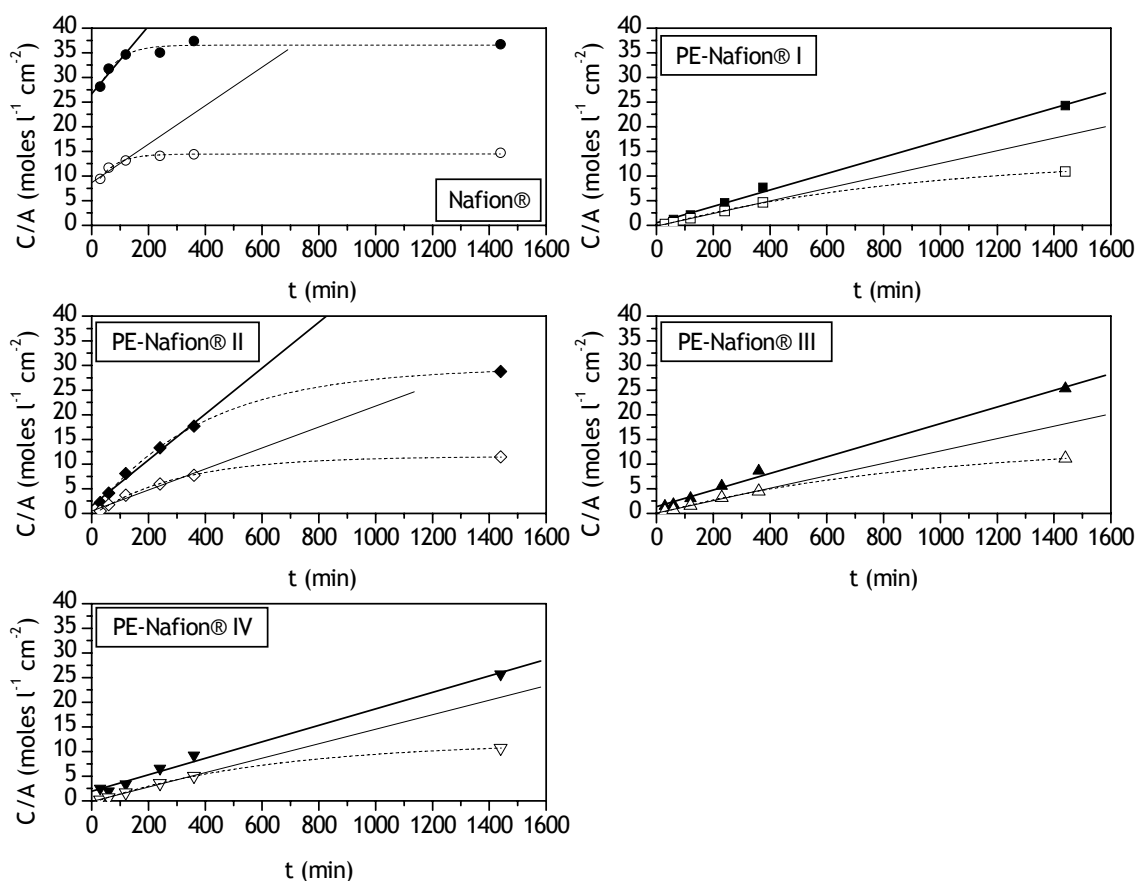


Figura 3.5.2.7.1. Representación de la cantidad de agua (puntos rellenos) y metanol (puntos vacíos) que atraviesa un cm^2 en función del tiempo para cada membrana a 60°C

TABLA 3.5.2.7.1. Coeficientes de difusión aparente de agua y metanol de Nafion® y de las membranas de poro relleno PE-Nafion® a 60°C .

Membrana	Nafion® 1100EW 265 μm	PE-Nafion I	PE-Nafion II	PE-Nafion III	PE-Nafion IV
$\text{CDA}_{\text{Met}} (\text{mol l}^{-1}\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2})$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
r	0,951	0,999	0,988	0,997	0,998
$\text{CDA}_{\text{Agua}} (\text{mol l}^{-1}\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2})$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
r	0,970	0,998	0,993	0,997	0,996

canales que forman las regiones hidrofílicas, se puede deducir que el paso de agua está favorecido respecto al de metanol en todos los casos. Si se comparan las membranas de poro relleno entre sí, los valores de ambos

coeficientes de difusión para las membranas I, III y IV son muy similares, mientras que la membrana II presenta valores ligeramente superiores que el resto, siguiendo la misma tendencia que las demás, un valor más alto de difusión de agua.

3.6 Incorporación de S-HSBS a las membranas microporosas de PE tratadas con plasma

El procedimiento seguido para preparar las membranas de poro relleno basadas en el electrolito S-HSBS es el mismo que el utilizado para las membranas PE-Nafion®: se realiza un total de cuatro recubrimientos, preparándose distintas membranas de poro relleno a partir de matrices de PE activadas por distintos tratamientos de plasma. En la Tabla 3.6.I. aparece la nomenclatura utilizada para las membranas y se detallan las condiciones experimentales del tratamiento de plasma a las que se ha sometido cada una de ellas.

TABLA 3.6.I. Membranas de poro relleno PE-SHSBS

Membrana	Plasma	Gas de descarga	Potencia (W)	Tiempo (min)	Electrolito
PE-SHSBS I	--Sin tratamiento de plasma--				S-HSBS
PE-SHSBS II	ECR	Ar	150	40	S-HSBS
PE-SHSBS III	ECR	SF ₆	100	20	S-HSBS
PE-SHSBS IV	RIE	Ar	20	5	S-HSBS

3.6.1 Caracterización microestructural

3.6.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 3.6.1.1.1. muestra las imágenes SEM de las diferentes membranas de poro relleno PE-SHSBS. La primera fotografía, correspondiente a la membrana PE-SHSBS I, muestra una superficie lisa en la que no se aprecia la microestructura fibrosa característica de este tipo de membranas. La observación de la sección transversal de esta misma membrana muestra claramente que el electrolito S-HSBS permanece en la superficie sin penetrar en el interior de los poros. Este comportamiento no es interesante desde el punto de vista del objetivo que se persigue en este trabajo. Para que haya conductividad protónica a través de la membrana se necesita la conexión del

electrolito entre ambos lados de la misma, por lo que resulta imprescindible que el electrolito penetre y recubra satisfactoriamente los poros de la matriz.

Las membranas preparadas a partir de una matriz de PE previamente activada mediante plasma (PE-SHSBS II, PE-SHSBS III y PE-SHSBS IV) sí muestran la microestructura fibrosa; parece que en estos casos el S-HSBS no se queda en la superficie, sino que se introduce en el interior de los poros recubriendo correctamente las fibras de la matriz. Estos resultados demuestran que el tratamiento de plasma para activar la superficie de un polímero tan inerte y estable químicamente como es el PE, resulta realmente efectivo.

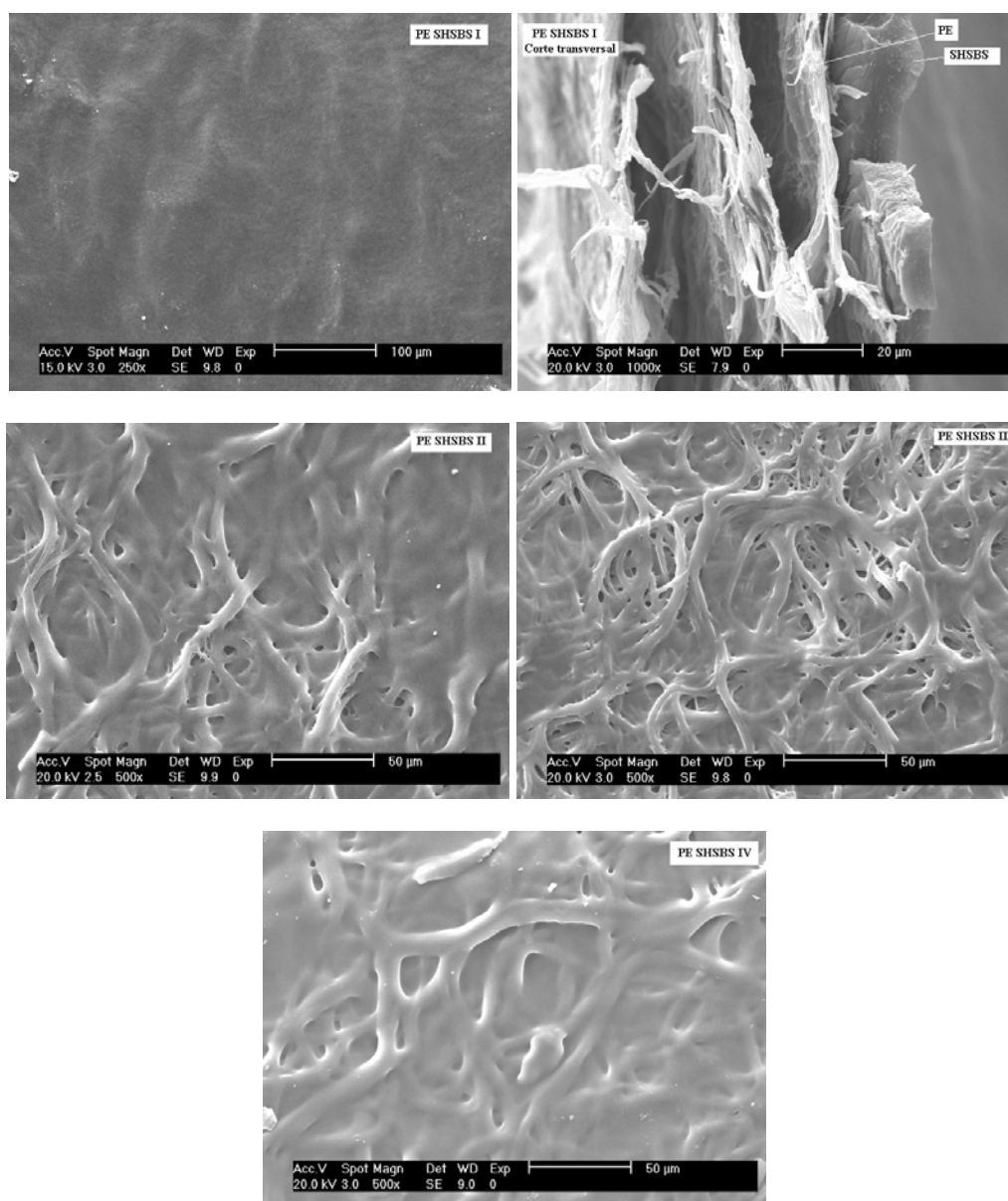


Figura 3.6.1.1.1. Imágenes SEM de la superficie de las membranas de poro relleno PE-SHSBS.

3.6.1.2. Espectroscopia infrarrojo (FTIR-ATR)

En la figura 3.6.1.2.1. se muestran los espectros FTIR-ATR de cada una de las membranas de poro relleno PE-SHSBS. Los espectros de la matriz de PE y de la membrana S-HSBS, aunque ya han sido comentados en apartados anteriores (3.4.1. y 2.4.2., respectivamente), se incluyen en la figura a efectos comparativos.

En los espectros ATR de las membranas de poro relleno PE-SHSBS se aprecian claramente las bandas características de S-HSBS, lo cual es indicativo de que el electrolito impregna y recubre las fibras de PE, al menos superficialmente.

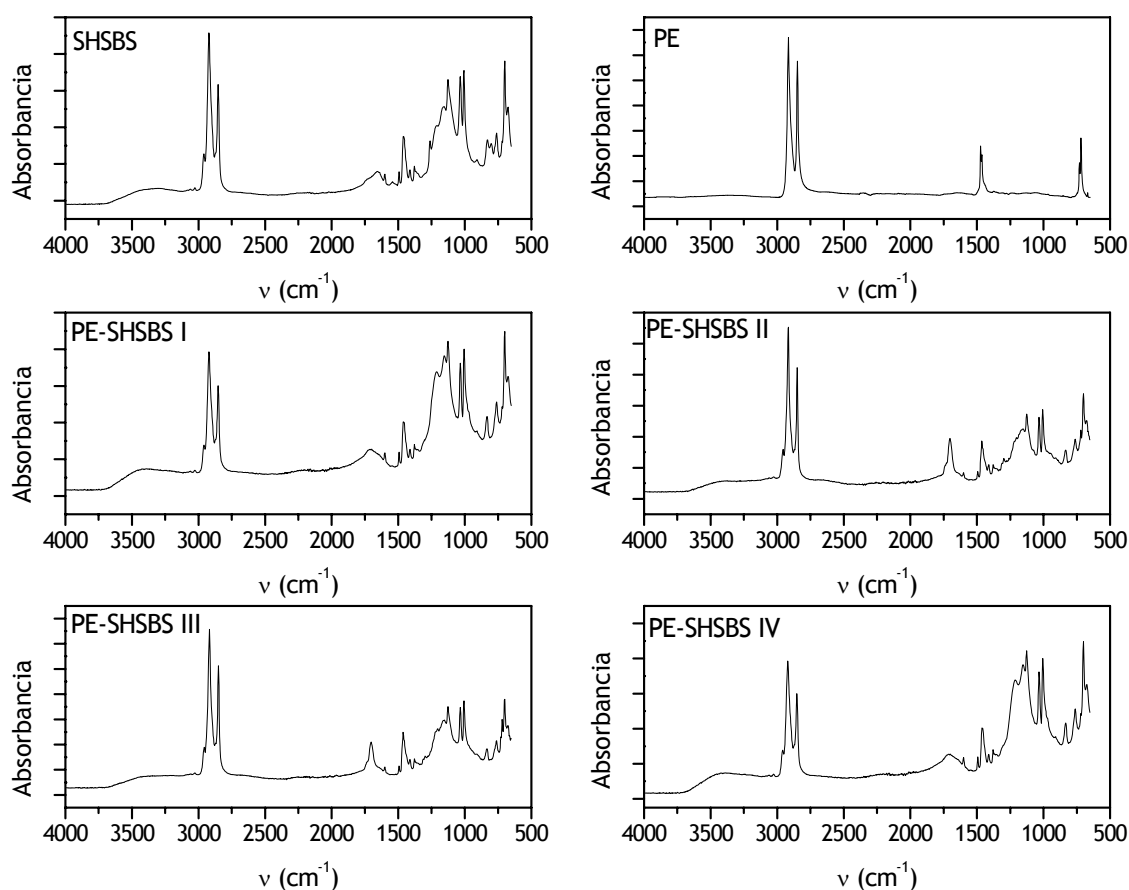


Figura 3.6.1.2.1. Espectros FTIR-ATR obtenidos de cada una de las membranas

3.6.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La figura 3.6.1.3.1. muestra los termogramas DSC registrados para las membranas de poro relleno PE-SHSBS. Debido a la elevada cristalinidad del PE, la fusión del polímero ($\approx 140^{\circ}\text{C}$) aparece como una transición térmica muy

intensa que domina el termograma, de manera que no permite apreciar con claridad las transiciones térmicas propias del S-HSBS que, como ya fue comentado en el apartado 2.4.3., son las debidas a la transición vítrea de las unidades de PBH ($\approx -50\text{ }^{\circ}\text{C}$), a la disociación de los *clusters* ($\approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), en el primer barrido, y a la transición vítrea de PS, que para éste grado de sulfonación aparece entorno a 130°C . La transición vítrea de las unidades de PBH del S-HSBS, se intuyen en el termograma de la membrana PE-SHSBS I.

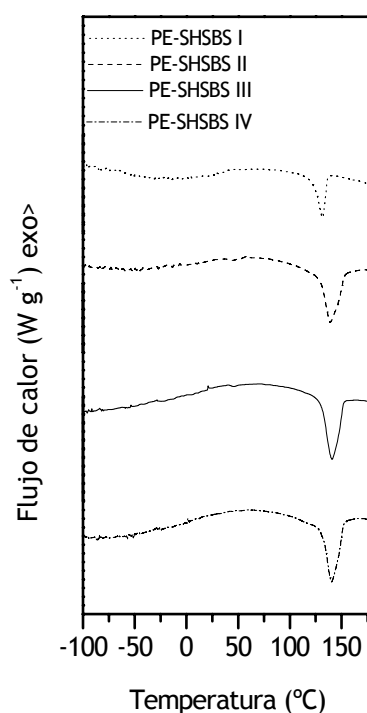


Figura 3.6.1.3.1. Termogramas obtenidos mediante DSC para las membranas de poro relleno PE-SHSBS.

3.6.1.4 Análisis mecanodinámico (DMA)

Los espectros DMA de las membranas S-HSBS y PE se presentan en la figura 3.6.1.4.1. La representación de $\tan\delta$ del copolímero S-HSBS muestra, alrededor de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, la transición vítrea de las unidades de PBH y entorno a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, la transición vítrea de las unidades de PS sulfonado, muy desplazada hacia alta temperatura respecto al HSBS, tal y como cabría esperar debido a su elevado IEC ($1.4\text{ meq}_{\text{SO}_3}\text{ g}^{-1}$). En la representación de E'' , aparecen también

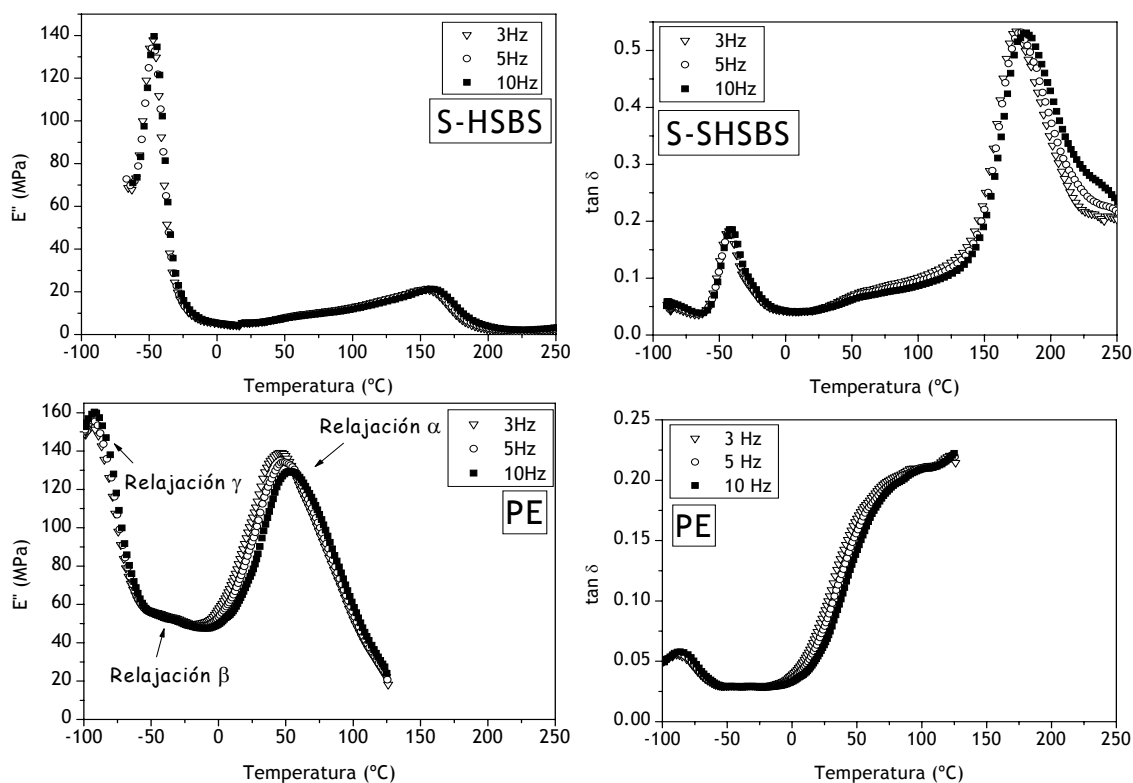


Figura 3.6.1.4.1. Modulo de pérdidas (izquierda) y tangente de δ (derecha) frente a la temperatura a distintas frecuencias.

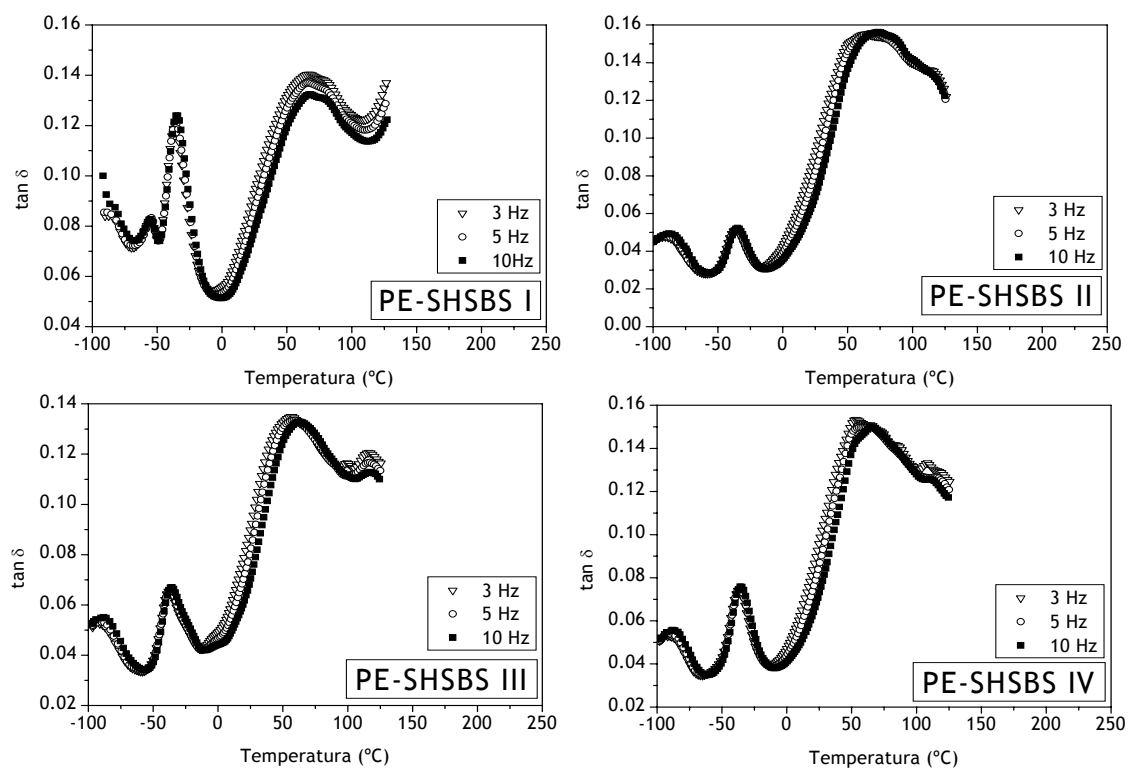


Figura 3.6.1.4.2. Termogramas DMA recogidos para las membranas PE-SHSBS.

las dos transiciones vítreas, si bien la de las unidades de PS sulfonado se presenta menos aguda que en los gráficos de $\tan\delta$ y a una temperatura algo inferior, tal y como suele suceder.

El espectro mecanodinámico de PE ha sido previamente analizado en el apartado 3.5.2.4.

Los espectros mecanodinámicos de la figura 3.6.1.4.2., son los correspondientes a las membranas de poro relleno PE-SHSBS. En las representaciones de $\tan\delta$ se observan, por una parte, las relajaciones típicas del PE: relajación γ entorno a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y relajación α , alrededor de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el caso particular de la muestra PE-SHSBS I se detecta también la relajación β ($\approx -57\text{ }^{\circ}\text{C}$). Por otra parte, en los espectros de todas las membranas de poro relleno PE-SHSBS se observa la relajación correspondiente a la transición vítreas de las unidades de PBH, propia del electrolito S-HSBS ($\approx -50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Por lo que respecta a la relajación mecanodinámica de las unidades de PS sulfonado, no es posible registrar los espectros DMA hasta la temperatura en que debería aparecer ya que, como se ha visto por DSC, el PE funde sobre $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la muestra pierde todas sus propiedades mecánicas.

3.6.1.5. Capacidad de absorción metanol/agua

La figura 3.6.1.5.1. muestra el porcentaje de absorción de las membranas de poro relleno PE-SHSBS. Se estudia el comportamiento frente a agua y frente a distintas disoluciones de metanol en agua.

La membrana PE-SHSBS I, que como se ha comentado no presenta un buen recubrimiento de la estructura fibrosa de la matriz de PE, presenta una absorción de disolvente alta que además aumenta conforme lo hace la proporción de metanol en la disolución. Esto es debido a que la matriz de PE no es capaz de restringir de ninguna manera el hinchamiento del electrolito, ya que éste se encuentra sobre la superficie.

Por el contrario, cuando la matriz de PE se ha sometido a un tratamiento de plasma con el objeto de activarla superficialmente y se preparan las membranas de poro relleno, el comportamiento de absorción de disolvente cambia totalmente, de manera que el porcentaje de absorción disminuye cuando se incorpora metanol. Así para las membranas PE-SHSBS II,

III y IV se observa una disminución gradual de la absorción de disolvente conforme aumenta la concentración de metanol, desde agua hasta una disolución 10 M de metanol en agua. Nuevamente estos resultados reflejan la efectividad del tratamiento de plasma sobre la actividad superficial de la matriz de PE.

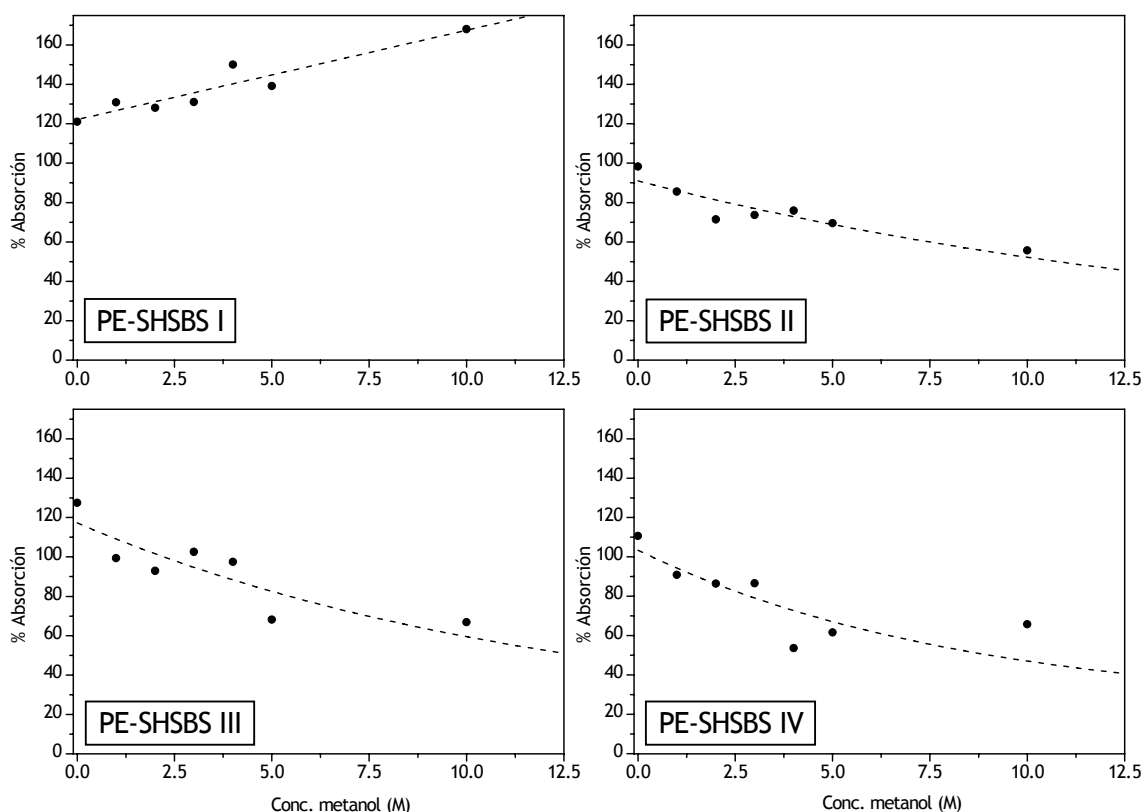


Figura 3.6.1.5.1. Porcentaje de absorción de disoluciones de metanol/agua a distintas concentraciones de las membranas PE-SHSBS.

3.6.1.6. Permeabilidad de metanol

En la figura 3.6.1.6.1. se muestra el resultado de la representación de $\frac{C_{Met}(t) \cdot V_{Met}(t) \cdot E}{C_{Met0} \cdot A}$ frente al tiempo. Como puede observarse, las membranas PE-SHSBS I, III y IV se apartan de la linealidad a las 24 h de experimento para seguir un comportamiento de tipo asintótico. Al igual que ocurría para las membranas Nafion® y PE-Nafion® IV, la linealidad se pierde porque la concentración de metanol en ambos compartimentos deja de ser muy diferente entre sí a ese tiempo de ensayo.

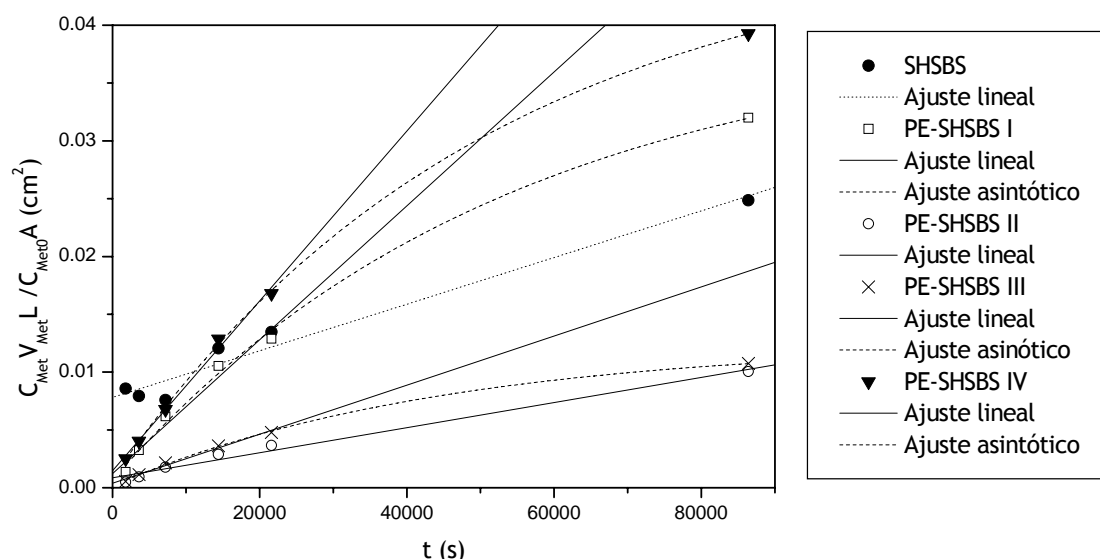


Figura 3.6.1.6.1. Comparación de la permeabilidad de metanol de cada membrana a 60°C.

TABLA 3.6.1.6.I. Coeficientes de permeabilidad de las distintas membranas a 60°C.

Membrana	S-HSBS	PE-SHSBS I	PE-SHSBS II	PE-SHSBS III	PE-SHSBS IV
P (cm ² s ⁻¹)	2,0.10 ⁻⁷	5,8.10 ⁻⁷	1,1.10 ⁻⁷	2,1.10 ⁻⁷	7,3.10 ⁻⁷
r	0,984	0,983	0,993	0,993	0,996

De la pendiente del ajuste lineal se obtienen los coeficientes de permeabilidad para cada membrana que aparecen recogidos en la tabla 3.6.1.6.I. La membrana S-HSBS presenta un coeficiente de permeabilidad a metanol bajo (un orden de magnitud inferior al correspondiente de la membrana Nafion®). La explicación a este comportamiento, como ya se vio en el apartado 3.5.2.6, está directamente relacionada con la naturaleza hidrofóbica de los bloques de PBH del copolímero que no se hinchan en contacto con disolventes polares como la disolución de metanol/agua empleada para realizar este estudio. Por tanto, la presencia de esta fase hidrofóbica limita el hinchamiento de la región hidrofílica de PSS y hace que la permeabilidad de metanol sea baja. Por otra parte, en la gráfica correspondiente a la membrana S-HSBS de la figura 3.6.1.6.1. se observa que la concentración de metanol en el compartimento receptor es más alta a tiempos cortos que para las membranas de poro relleno PE-SHSBS. Conforme avanza el ensayo, la concentración de metanol va aumentando ligeramente debido a que la permeabilidad está en parte restringida.

Las membranas de poro relleno II y III muestran permeabilidades similares a S-HSBS, lo que demuestra que el efecto ejercido por los bloques de PBH predomina sobre el de la matriz de PE a la hora de restringir el hinchamiento de la parte polar. La matriz de PE, que en el caso de las membranas PE-Nafion® actuaba de manera relevante sobre la permeabilidad, ahora parece tener menor importancia. Incluso en las membranas I y IV se observa un coeficiente de permeabilidad superior. La membrana I, como se ha comentado, presenta un mal recubrimiento que puede repercutir en una permeabilidad mayor. En cuanto a la membrana IV, aunque el recubrimiento es satisfactorio según indican las fotografías SEM, su mayor permeabilidad podría estar relacionada con la presencia de algún microporo no recubierto de la matriz de PE. A pesar de esto, la permeabilidad a metanol de todas las membranas PE-SHSBS es sensiblemente inferior a la de la membrana comercial Nafion® ($14,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

3.6.1.7 Determinación de los Coeficientes de Difusión Aparente de agua (CDA_{Agua}) y metanol (CDA_{Met})

El empleo de metanol puro para realizar el mismo análisis que en el apartado anterior permite extraer información, tanto del metanol que pasa al compartimento del agua como del agua que pasa al compartimento del metanol. A partir de la representación de la concentración de metanol, por unidad de área, en el compartimento del agua a cada tiempo se obtiene la difusión aparente de metanol a través de la membrana (CDA_{Met}), mientras que si se representa la concentración de agua, por unidad de área, a cada tiempo que hay en el compartimento del metanol se obtiene la difusión aparente de agua (CDA_{Agua}).

La figura 3.6.1.7.1. muestra los resultados obtenidos. La concentración de agua encontrada en el compartimento de metanol, referida al área de contacto y en función del tiempo se representa mediante puntos rellenos, mientras que los puntos vacíos indican la concentración de metanol por unidad de área encontrada en el compartimento de agua a cada tiempo. Cada serie de concentraciones ha sido ajustada a una recta de cuya pendiente se obtienen los CDA_{Met} y CDA_{Agua} . En el caso de la membrana de S-HSBS y a

tiempos de ensayo largos, la concentración se separa del ajuste lineal para seguir una tendencia asintótica, representada mediante una línea discontinua.

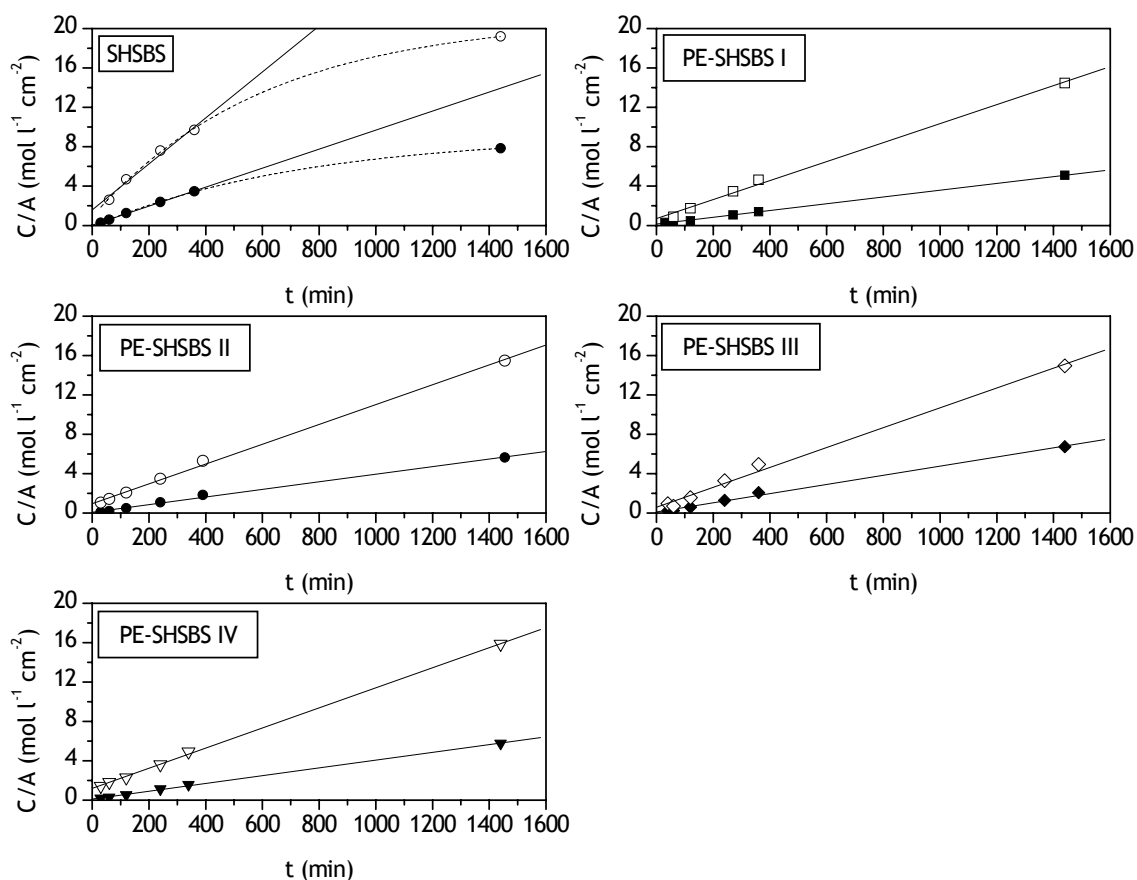


Figura 3.6.1.7.1. Representación de la cantidad de agua (puntos rellenos) y metanol (puntos vacíos) que atraviesa un cm^2 en función del tiempo para cada membrana a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

TABLA 3.6.1.7.1. Coeficientes de difusión aparente de metanol (CDA_{Met}) y agua (CDA_{Agua}) a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Membrana	S-HSBS	PE-SHSBS I	PE-SHSBS II	PE-SHSBS III	PE-SHSBS IV
$\text{CDA}_{\text{Met}} (\text{mol l}^{-1}\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2})$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
r	0,999	0,999	0,998	0,998	0,999
$\text{CDA}_{\text{Agua}} (\text{mol l}^{-1}\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2})$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
r	0,991	0,998	0,999	0,997	0,999

En la Tabla 3.6.1.7.1. se recogen los valores de CDA_{Met} y CDA_{Agua} , obtenidos para cada membrana, de los que se pueden extraer las siguientes conclusiones. En primer lugar, la membrana S-HSBS en contacto con metanol

puro presenta una difusión mayor que las membranas de poro relleno. En metanol puro, la restricción al hinchamiento impuesta por la matriz de PE predomina sobre la que imparten los bloques de PBH, hecho que no se observa cuando se emplea metanol 2 M (resultados de permeabilidad).

En segundo lugar, la difusión de agua a través de cualquiera de las membranas es siempre mayor que la de metanol, como es lógico, ya que el transporte de agua se ve facilitado respecto al de metanol a través de los bloques de PSS. Los bloques de PSS se hidratan rápidamente, permitiendo el paso de agua más fácilmente que el de metanol.

En tercer lugar comentar que la difusión de agua es muy similar para todas las membranas de poro relleno, siendo siempre menor que la observada para la membrana de S-HSBS lo cual parece lógico que suceda e indica nuevamente que la matriz de PE actúa como barrera frente al paso de agua.

Por tanto a la vista de los resultados expuestos el comportamiento de las membranas de poro relleno PE-SHSBS en relación a la difusión de metanol puro mejora respecto al del copolímero S-HSBS.

3.7 Conclusiones

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

✧ Se ha activado la membrana microporosa comercial de PE mediante un tratamiento con dos tipos de plasma: ECR y RIE realizando a continuación la caracterización de las membranas tratadas.

➤ Plasma ECR: se han realizado seis tratamientos con Ar y tres utilizando SF₆ como gases de descarga así como diferentes condiciones experimentales de potencia y duración del tratamiento.

➤ Plasma RIE: por su mayor agresividad, sólo se ha llevado a cabo con Ar como gas de descarga y en unas condiciones experimentales determinadas: 20 W y durante 5 min.

➤ La caracterización realizada mediante FTIR-ATR ha puesto en evidencia que el plasma de SF₆ introduce átomos de flúor en la superficie del PE mientras que por XPS se ha demostrado que el plasma de Ar contribuye a introducir oxígeno (proveniente de la atmósfera) en la superficie, debido a la creación de sitios reactivos.

➤ Mediante DSC se ha observado una menor cristalinidad en las membranas de PE que han sido tratadas con plasma ECR, debido posiblemente a procesos de entrecruzamiento y rotura de enlaces C-H.

✧ Utilizando Nafion® como electrolito de referencia, se han determinado los siguientes aspectos:

➤ Mediante SEM se llega a la conclusión de que son necesarios un total de cuatro recubrimientos para conseguir que el electrolito penetre en los poros de la matriz de PE y recubra satisfactoriamente la estructura fibrosa.

➤ Las medidas eléctricas mediante EIS permiten conocer las condiciones experimentales de los tratamientos de plasma que conducen a las conductividades más altas en las membranas PE-Nafion®. Estos son:

- Plasma ECR y gas de descarga Ar: 150W durante 40 minutos
- Plasma ECR y gas de descarga SF₆: 100W durante 20 minutos

✧ Se preparan las membranas de poro relleno PE-Nafion® a partir de los tratamientos de ECR y RIE descritos, así como utilizando la membrana de PE sin activar y se realiza su caracterización microestructural. De los resultados obtenidos se pueden concluir los siguientes aspectos:

- Mediante SEM se observa un óptimo recubrimiento para todas las membranas PE-Nafion®.
- La espectroscopia FTIR-ATR muestra las bandas típicas de Nafion®, demostrando que recubre las fibras de la membrana de PE.
- Mediante DMA se observan las relajaciones típicas tanto de PE como de Nafion®.
- El estudio de la capacidad de absorción de agua y disoluciones de metanol en agua, pone de manifiesto que el tratamiento del PE influye en dicha capacidad.
- Los resultados de permeabilidad y difusión de metanol indican que el transporte de metanol a través de las membranas PE-Nafion® es menor respecto a la membrana Nafion®.
- La difusión de agua es mayor que la de metanol, tanto para Nafion® como para las membranas PE-Nafion®. Las membranas PE-Nafion® presentan una difusión a agua menor que Nafion®, debido a la restricción al hinchamiento que impone la matriz de PE.

✧ Se preparan las membranas de poro relleno PE-SHSBS a partir de los tratamientos de ECR y RIE descritos, así como utilizando la membrana de PE sin activar y se realiza su caracterización microestructural. De los resultados obtenidos se pueden concluir los siguientes aspectos:

- Mediante SEM se pone de manifiesto que cuando el PE no ha sido previamente activado, el copolímero S-HSBS no recubre correctamente los poros de la matriz de PE, sino que se queda depositado en la superficie. El resto de las membranas PE-SHSBS presentan un buen recubrimiento.
- La espectroscopia FTIR-ATR de las membranas de poro relleno PE-SHSBS muestra las bandas típicas de S-HSBS, poniendo de manifiesto que éste recubre, o se queda depositado en la superficie (caso de PE-SHSBS I), las fibras de la membrana de PE.

- Mediante DMA se observan las relajaciones mecanodinámicas tanto de PE como de las unidades de PBH del copolímero S-HSBS.
- La capacidad de absorción de agua y disoluciones de metanol en agua cambia cuando se activa previamente la membrana de PE mediante plasma. Así se observa que la membrana PE-SHSBS I presenta mayor absorción cuanto mayor es la concentración de metanol, mientras que las membranas PE-SHSBS II, III y IV muestran un comportamiento contrario: la absorción de disolvente disminuye cuando aumenta la concentración de metanol de la disolución.
- La permeabilidad de metanol a través de S-HSBS es un orden de magnitud inferior que a través de Nafion®. Las membranas de poro relleno PE-SHSBS II y III muestran permeabilidades similares a S-HSBS, sin embargo las membranas PE-SHSBS I y IV presentan permeabilidades ligeramente superiores. En todos los casos menores a Nafion®.
- Cuando se realiza el estudio utilizando metanol puro, la restricción al hinchamiento que impone la matriz de PE se pone de manifiesto, obteniéndose CDA_{Met} inferiores en las membranas PE-SHSBS que en el polímero S-HSBS.
- Los CDA_{Agua} de las membranas de poro relleno PE-SHSBS son ligeramente menores que el del polímero S-HSBS. En todos los casos $CDA_{Agua} > CDA_{Met}$. La difusión de agua está favorecida respecto a la de metanol.

3.8 Bibliografía

1. *"Nafion®-based composite polymer electrolyte membranes"* Karine M. Nouel, Peter S. Fedkiw, *Electrochimica Acta* 43, 2381-2387, 1997.
2. *"Characteristics of the Nafion® ionomer-impregnated composite membrane for polymer electrolyte fuel cells"* Joongpyo Shim, Heung Yong Ha, Seong-Ahn Hong, In-Hwan Oh, *Journal of Power Sources* 109, 412-417, 2002.
3. *"A pore-filling electrolyte membrane-electrode integrated system for a direct methanol fuel cell application"* Takeo Yamaguchi, Masaya Ibe, Balagopal N. Nair, Shin-ichi Nakao, *Journal of the Electrochemical Society* 149, A1448-A1453, 2002.
4. *"Polymer electrolyte membranes with a pore-filling structure for a direct methanol fuel cell"* Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, Shin-ichi Nakao, *Advanced Materials* 15, 1198-1201, 2003.
5. *"Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell"* Takeo Yamaguchi, Fusae Miyata, Shin-ichi Nakao, *Journal of Membrane Science* 214, 283-292, 2003.
6. *"Nafion®/PTFE composite membranes for fuel cell applications"* Fuqiang Liu, Baolian Yi, Danmin Xing, Jingrong Yu, Huamin Zhang, *Journal of Membrane Science* 212, 213-223, 2003.
7. *"Nafion®/PTFE composite membranes for fuel cell application"* T. Leon Yu, Hsiu-Li Lin, Kun-Sheng Shen, Li-Ning Huang, Yu-Chen Chang, Guo-Bin Jung, Jerry C. Huang, *Journal of Polymer Research* 11, 217-224, 2004.
8. *"Effect of Triton-X on the preparation of Nafion®/PTFE composite membranes"* Hsiu-Li Lin, T. Leon Yu, Kun-Sheng Shen, Li-Ning Huang, *Journal of Membrane Science* 237, 1-7, 2004.
9. *"DMFC performances using a pore-filling polymer electrolyte membrane for portable usages"* Takeo Yamaguchi, Hideki Kuroki, Fusae Miyata, *Electrochemistry Communications* 7, 730-734, 2005.
10. *"Nafion®-impregnated polyethylene-terephthalate film used as the electrolyte for direct methanol fuel cells"* J.H. Shim, I.G. Koo, W.M. Lee, *Electrochimica Acta* 50, 2385-2391, 2005.

11. *"Sulfonated polystyrene/PTFE composites membranes"* Jeong-Pil Shin, Bong-Jun Chang, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee, Dong Hack suh, Journal of Membrane Science 251, 247-254, 2005.
12. *"PSSA pore-filled PVDF membranes by simultaneous electron beam irradiation: Preparation and transport characteristics of protons and methanol"* M.M. Nasef, N.A. Zubir, A.F. Ismail, M. Khayet, K.Z.M. Dahlan, H. Saidi, R. Rohani, T.I.S. Ngah, N.A. Sulaiman, Journal of Membranes Science 268, 96-108, 2006.
13. *"Preparation of radiochemically pore-filled polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells"* M.M. Nasef, N.A. Zubir, A.F. Ismail, K.Z.M. Dahlan, H. Saidi, M. Khayet, Journal of Power Sources 156, 200-210, 2006.
14. *"Ciencia y tecnología de materiales poliméricos" Vol. II, Cap. 1º*, M^a Ángeles Gómez, Carlos Marco, Gary Ellis, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, 2004.
15. *"Introduction to plasma surface modification of polymers"* Nirko Nitschke, Institute of Polymer Research Dresden, Germany, 2004.
16. *"Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by plasma pretreatment and adsorption of polyelectrolytes"* U. Lappan, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz, Polymer 40, 4087-4091, 1999.
17. *"Effect of Ar⁺ ion beam in the process of plasma surface modification of PET films"* Jinho Hyun, Philip Barletta, Kwangok Koh, Sangduk Yoo, Jaehwan Oh, David E. Aspnes, Jerome J. Cuomo, Journal of Applied Polymer Science 77, 1679-1683, 2000.
18. *"Surface modification of polyester films by RF plasma"* B. Gupta, J. Hilborn, CH. Hollenstein, C.J.G. Plummer, R. Houriet, N. Xanthopoulos, Journal of Applied Polymer Science 78, 1083-1091, 2000.
19. *"Surface characterization of microporous polypropylene membranes modified by plasma treatment"* B. Bae, B.-H. Chun, D. Kim, Polymer 42, 7879-7885, 2001.
20. *"Preparation and characterization of plasma treated PP composite electrolyte membranes"* B. Bae, B.-H. Chun, H.-Y. Ha, I.-H. Oh, D. Kim, Journal of Membrane Science 202, 245-252, 2002.

21. *"Characterization of CO₂ plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups"* N. Médard, J.-C. Soutif, F. Poncin-Epaillard, Surface and Coatings Technology 160, 197-205, 2002.

22. *"Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment"* Hana Drnovská, Lubomír Lapčík Jr., Vilma Bursíková, Josef Zemek, Ana M. Barros-Timmons, Colloid Polymer Science 281, 1025-1033, 2003.

23. *"Plasma surface modification of polyethylene"* Marián Lehocký, Hana Drnovská, Barbora Lapčíková, A.M. Barros-Timmons, Tito Trindade, maria Zembala, Lubomír Lapčík Jr., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 222, 125-131, 2003.

24. *"A closer look into the behavior of oxygen plasma-treated high-density polyethylene"* Indranil Banik, Kwang Soo Kim, Yo Il Yun, Dae Ho Kim, Chang Mo Ryu, Chan Sup Park, Gil Soo Sur, Chan Eon Park, Polymer 44, 1163-1170, 2003.

25. *"Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement"* Dirk Hegemann, Herwing Brunner, Christian Oehr, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208, 281-286, 2003.

26. *"Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion"* Michael Noeske, Jost Degenhardt, Silke Strudthoff, Uwe Lommatzsch, International Journal of Adhesion & Adhesives 24, 171-177, 2004.

27. *"Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene"* S. Guruvenket, G. Mohan Rao, Manoj Komath, Ashok M. Raichur, Applied Surface Science 236, 278-284, 2004.

28. *"Espectroscopia infrarroja"* Robert T. Conley, Versión española de J. Calderón Martínez y R. Avedaño Ruiz, Alhambra, 1979.

29. *"Triblock copolymer ionomer membranes Part I. Methanol and proton transport"* Yossef A. Elabd, Eugene Napadensky, James M. Sloan, Dawn M. Crawford, Charles W., Journal of Membrane Science 217, 227-242, 2003.

CAPÍTULO 4:
MEMBRANAS
ELECTROLÍTICAS DE
PORO RELLENO.
CARACTERIZACIÓN
ELÉCTRICA Y
COMPORTAMIENTO EN
MONOCELDA

4.1. Introducción

La conductividad iónica de las membranas es un parámetro fundamental a la hora de estudiar su viabilidad como membranas intercambiadoras de protones en pilas de combustible. Como ya se ha comentado, la conductividad protónica de la membrana determina la eficiencia de la pila de combustible, al estar directamente relacionada con la caída de potencial a densidades de corriente intermedias. Así, cuanto más conductora es la membrana, menores son las pérdidas óhmicas también conocidas como pérdidas por resistencia interna.

En este sentido, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se presenta como una herramienta fundamental para determinar la resistencia al paso de la corriente que ofrece una membrana cuando se le aplica un estímulo eléctrico de naturaleza alterna. La impedancia se define como la relación entre la tensión alterna aplicada y la corriente eléctrica resultante o, lo que es lo mismo, es el resultado de aplicar la ley de Ohm a un circuito de corriente alterna [1].

Así, al aplicar un estímulo eléctrico de carácter sinusoidal entre los electrodos:

$$V = V_m \cdot \text{sen} \omega t \quad / 4.1.1/$$

la respuesta en corriente está desfasada un ángulo φ respecto del estímulo:

$$I = I_m \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad / 4.1.2/$$

La impedancia se define como el cociente entre el estímulo aplicado y la respuesta, de manera que:

$$Z^* = \frac{V_m \cdot e^{j\omega t}}{I_m \cdot e^{(j\omega t + \varphi)}} = Z_m \cdot e^{-j\varphi} = Z_m \cdot \cos \varphi - Z_m \cdot j \sin \varphi = Z' - Z'' \cdot j \quad / 4.1.3/$$

Esta expresión permite representar la impedancia como un vector en el plano complejo, siendo Z' la parte real y Z'' la parte imaginaria. La representación de $-Z''$ frente a Z' se conoce como diagrama de Nyquist Z y permite visualizar el valor de las dos componentes de la impedancia a cada frecuencia estudiada. Así, la técnica EIS permite estudiar los diferentes procesos electroquímicos que ocurren en un material y en sus interfases con electrodos de una manera individualizada en función de la frecuencia, por lo que es posible obtener información sobre cada uno de ellos por separado: conducción a través de conductores electrónicos, iónicos, procesos de difusión, orientación de dipolos... La única condición es que dichos procesos tengan lugar a una diferencia apreciable en el tiempo necesario para que las cargas recuperen su situación de equilibrio.

La pila de combustible se presenta como un sistema electroquímico apto de ser estudiado mediante EIS. Esta técnica ofrece la posibilidad de separar, en el dominio de la frecuencia, las distintas contribuciones que afectan a la pérdida de potencial en una monocelda, éstas son:

- Pérdidas por activación
- Pérdidas óhmicas
- Pérdidas por transporte de materia

Asimismo, mediante EIS se puede estudiar cómo influyen en el funcionamiento de la monocelda distintos factores, como pueden ser [2- 6]:

- Características de la membrana conductora de protones
- Temperatura de funcionamiento de la monocelda
- Humidificación de los gases
- Composición de los gases, como puede ser la pureza del hidrógeno (contenido en CO) o el empleo de aire en vez de oxígeno
- Presión de los gases

El estudio por EIS de una monocelda en operación, es decir, al mismo tiempo que se alimenta hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo, resulta realmente complejo. Por este motivo se ha introducido una modalidad de estudio EIS con alimentación simétrica de los gases, es decir, alimentando ánodo y cátodo con el mismo gas, lo que se conoce como configuración experimental en modo simétrico [7- 9]. Este procedimiento permite estudiar y caracterizar los procesos que tienen lugar en cada electrodo por separado; cuando se emplea hidrógeno los dos electrodos se comportan como si del ánodo de la pila de combustible se tratara y, análogamente, cuando se emplea oxígeno se comportan como el cátodo. De esta manera es posible separar los procesos que ocurren en cada electrodo, en el electrolito y en la interfase electrodo-electrolito.

Además es interesante destacar que la aplicación de EIS con configuración experimental en modo simétrico no requiere un equipamiento sofisticado, a diferencia del estudio de una pila de combustible en funcionamiento (modo asimétrico). Para este último se requiere un equipo más sensible, ya que la resistencia de la pila puede ser del orden de miliohmios.

Una vez obtenidos los datos de impedancia mediante EIS, el siguiente paso es hacerlos corresponder con un circuito eléctrico, un circuito equivalente, que ofrecería una respuesta igual a la que se obtiene sobre la monocelda si se le aplicara el mismo estímulo eléctrico. Para ello se utiliza el programa informático *Zview* el cual ha sido diseñado para analizar la respuesta obtenida y hacerla corresponder con un circuito eléctrico cuyos elementos (resistencias, condensadores, inductancias,...) unidos en serie y/o paralelo manifiesten los diferentes fenómenos que se producen en el sistema electroquímico.

Antes de comenzar con el análisis de la monocelda conviene repasar la respuesta ofrecida en EIS por elementos individuales más sencillos. En primer lugar, una resistencia (R) vendría representada en el diagrama de Nyquist Z por un punto situado sobre el eje Z' a una distancia del origen igual al valor de la resistencia. De la misma forma, una inductancia (L) daría como respuesta una recta situada sobre la parte inferior del eje $-Z''$, mientras que la respuesta de un condensador (C) sería la contraria a una inductancia, es decir, una recta

situada sobre la parte superior del eje $-Z''$. En la figura 4.1.1. se representan los distintos elementos comentados hasta ahora.

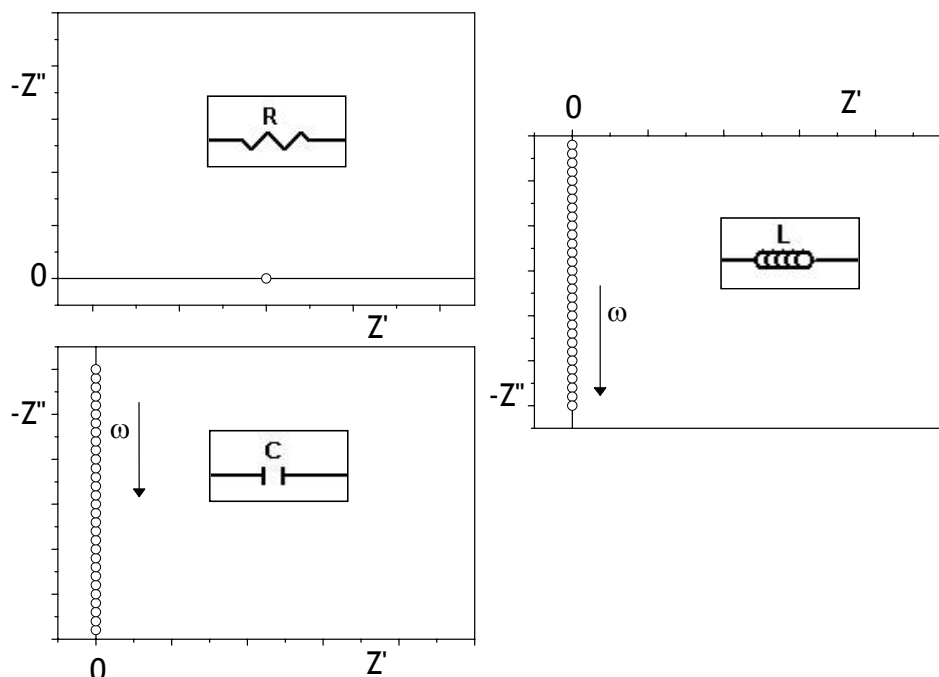


Figura 4.1.1. Diagrama de Nyquist Z de una resistencia (R), un condensador (C) y una inductancia (L).

Sin embargo, cuando se aplica EIS a sistemas reales, raramente se observa la respuesta típica de un condensador ideal. La heterogeneidad del material, la posible existencia de varias fases o la presencia de fenómenos de difusión dan lugar a lo que se denominan elementos de impedancia distributiva. En la figura 4.1.2. se muestra el diagrama de Nyquist Z para un condensador ideal y el que se obtiene con elementos distributivos. Así como el condensador viene definido únicamente por el valor de la capacidad (Faraday, F), los elementos distributivos vienen definidos por la capacidad y por el parámetro n , que da idea de la inclinación de la recta en el plano $Z' - Z''$. El parámetro n es igual a: $n = \frac{\alpha}{90^\circ}$, siendo α el ángulo que forma la recta con el eje Z' ; para un condensador ideal el valor de n es igual a la unidad, ya que el ángulo formado entre la recta y el eje Z' es 90° . Un caso particular se presenta cuando n toma el valor $\frac{1}{2}$, y la recta forma un ángulo de 45° con el eje Z' . En este caso el elemento distributivo se denomina impedancia Warburg (W) y tiene importancia debido a que permite extraer información sobre parámetros de difusión del material. El caso más general se tiene cuando n toma valores comprendidos

entre 0 y 1 (distintos de $\frac{1}{2}$ y 1), entonces se denomina elemento de fase constante (CPE), traducción de *constant phase element*.

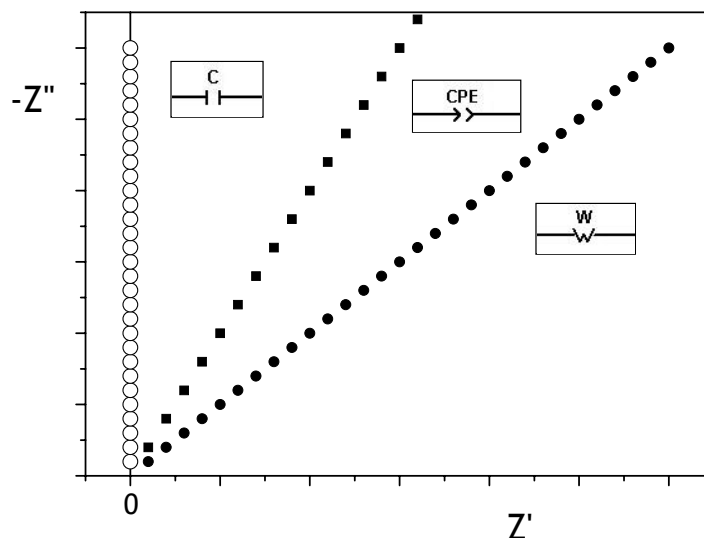


Figura 4.1.2. Diagrama de Nyquist Z de un condensador (C), un CPE y una impedancia Warburg (W).

En un sistema real la respuesta que se obtiene es equivalente a la unión de varios elementos individuales formando circuitos eléctricos más complejos, algunos de los cuales se representan en la figura 4.1.3. Así, un circuito formado por una resistencia unida a un condensador en paralelo viene representado en el diagrama de Nyquist Z por un semicírculo cuyo diámetro viene dado por el valor de la resistencia, mientras que el valor máximo de $-Z''$ se corresponde con una frecuencia $\omega = \frac{1}{RC}$. De la misma manera, si a este circuito se le añade una resistencia en serie, el diagrama que se obtiene sería equivalente al anterior pero desplazado, en el eje Z', un valor igual a la resistencia introducida. Cuando se trata de sistemas reales, como se ha comentado, raramente se observa el comportamiento típico de un condensador ideal, en realidad aparecen semicírculos achatados porque su centro no se encuentra sobre el eje Z', sino que está situado por debajo de éste. El circuito equivalente en este caso se obtiene sustituyendo el condensador por un CPE. Así, un semicírculo achatado cuyo extremo inferior izquierdo aparece a Z' igual a cero, se expresa por un CPE en paralelo con una resistencia. Y como último ejemplo, se puede ver un semicírculo achatado cuyo extremo inferior izquierdo se encuentra a un valor determinado del eje Z', que vendría representado por una resistencia en serie con una resistencia y un CPE en paralelo.

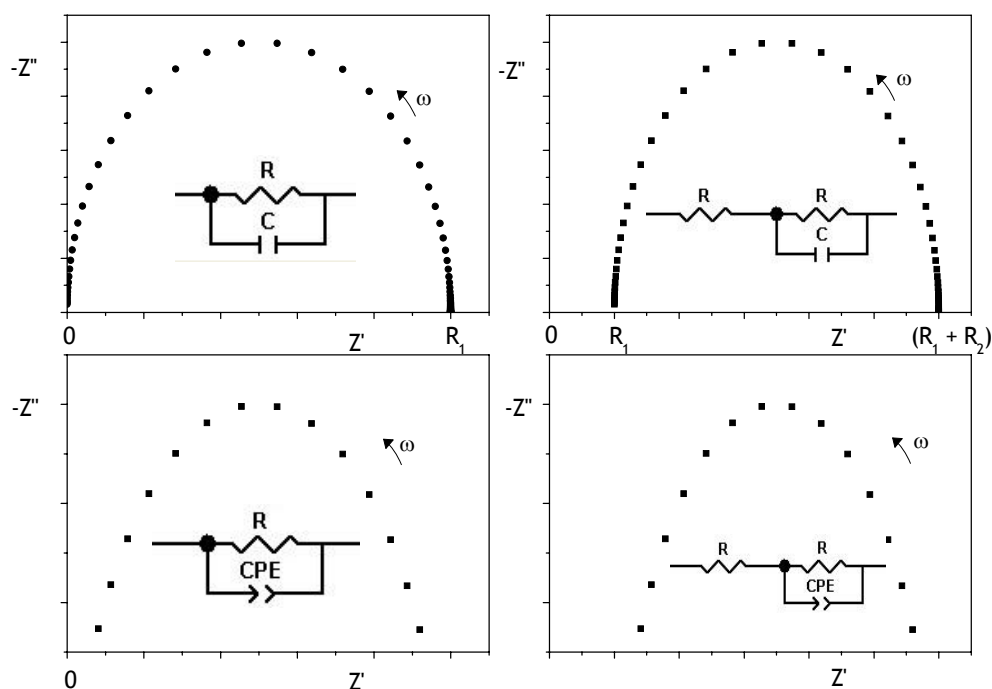


Figura 4.1.3. Diagrama de Nyquist Z de varios circuitos formados por resistencias, condensadores y CPEs.

Conforme la respuesta eléctrica del sistema en estudio se va haciendo más compleja el número de elementos del circuito equivalente aumenta. Una limitación de la técnica de modelado mediante circuitos equivalentes es que diferentes circuitos eléctricos pueden ajustarse a los mismos datos experimentales. Esto hace necesario conocer, mediante experimentos complementarios, qué tipo de circuito equivalente es el más conveniente en cada caso.

Recientemente se ha estudiado la respuesta que se obtiene al aplicar EIS sobre una monocelda alimentada en modo simétrico, es decir el mismo gas en ánodo y cátodo [7], encontrándose que el circuito equivalente de una monocelda PEMFC es el que se indica en la figura 4.1.4.

Cada uno de los elementos que componen el circuito equivalente de una monocelda PEMFC tiene un significado físico. Así, L_1 representa una inductancia que se asocia con el comportamiento típico de un metal; en el caso de una PEMFC, este comportamiento lo provocan los cables, las placas bipolares y los electrodos; en general todos los elementos conductores eléctricos presentes en el sistema.

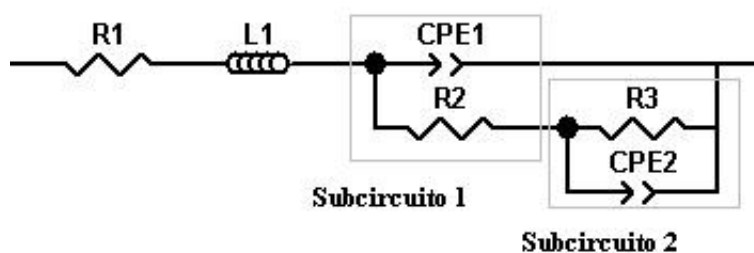


Figura 4.1.4. Circuito equivalente de una PEMFC

La resistencia representada como R_1 , es la resistencia interna que presenta la monocelda, en ella están englobadas las resistencias de todos los elementos que componen la pila, siendo el más importante la resistencia iónica del electrolito. Como se ha comentado, las pérdidas óhmicas de potencial, que se manifiestan en la curva de polarización a densidades de corriente intermedias, son causadas por la resistencia interna de la monocelda.

El subcircuito 1 se debe al fenómeno de polarización del electrodo. En la interfase electrodo- electrolito es donde tiene lugar la reacción de transferencia de carga, exactamente se produce en los puntos de contacto entre las tres fases: electrodo, electrolito y gas.

La resistencia R_2 caracteriza la resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, mientras que el elemento CPE_1 , da cuenta de la pseudocapacidad que se establece en la interfase electrodo- electrolito debida a la formación de la doble capa. La doble capa se produce por la acumulación de cargas positivas en el electrolito y de cargas negativas en el electrodo. Se tiene una pseudocapacidad en vez de una capacidad pura, entre otras cosas, por la propia topología de los electrodos que, como ya se ha comentado, están constituidos por partículas de carbono finamente divididas que hacen que sea altamente rugosa.

La resistencia de transferencia de carga (R_2) se puede relacionar con las pérdidas por activación que, como sabemos, se manifiestan a bajas densidades de corriente en la curva de polarización.

El subcircuito 2 se relaciona con los fenómenos de transporte de materia que vienen caracterizados por la resistencia al transporte de masa R_3 y la pseudocapacidad CPE_2 , relacionada con los procesos de difusión y adsorción. De igual manera, la resistencia al transporte de materia se puede relacionar con las

pérdidas de potencial que se manifiestan en la curva de polarización a altas densidades de corriente.

4.2. Objetivos

Los objetivos que se persiguen en este capítulo son:

- ✧ A partir de las membranas de poro relleno PE-Nafion®:
 - Caracterización eléctrica de las membranas de poro relleno y determinación de la conductividad protónica
 - Preparación de MEA's y estudio del comportamiento de las membranas en monocelda. Obtención de curvas de polarización y potencia a diferentes presiones y temperaturas.
 - Análisis del comportamiento en monocelda mediante EIS con configuración experimental en modo simétrico. Ajuste de la respuesta obtenida a un circuito equivalente.
- ✧ A partir de las membranas de poro relleno PE-SHSBS:
 - Caracterización eléctrica de las membranas de poro relleno y determinación de la conductividad protónica
 - Preparación de MEA's y estudio del comportamiento de las membranas en monocelda. Obtención de curvas de polarización y potencia a diferentes presiones y temperaturas.
 - Análisis del comportamiento en monocelda mediante EIS con configuración experimental en modo simétrico. Ajuste de la respuesta obtenida a un circuito equivalente

4.3 Experimental

4.3.1. Materiales

Se han empleado los siguientes gases:

- Nitrógeno: Praxair, pureza 5.0 (99.999%)
- Hidrógeno: (Carbuos metálicos) Pureza X50S (99.999%), impurezas: $O_2 < 1\text{ppm}$; $H_2O < 2\text{ppm}$; $CO + CO_2 < 1\text{ppm}$; $THC < 0,2\text{ppm}$; $N_2 < 5\text{ppm}$
- Oxígeno: Praxair, pureza 5.0 (99.999%)

4.3.2. Caracterización eléctrica. Conductividad protónica

La caracterización eléctrica se ha realizado empleando corriente alterna (EIS) y corriente continua (MCP), con una disposición de los electrodos de medida respecto a la membrana de tipo longitudinal, es decir, colocados sobre una cara de la misma (figura 4.3.2.1.).

Para la determinación de la conductividad longitudinal mediante EIS, la membrana se introduce en un recipiente a 60°C donde una corriente de N_2 sobre agua a la misma temperatura hace que el interior esté saturado de vapor de agua; las medidas se realizan a los 30 minutos, 1 y 2 horas.

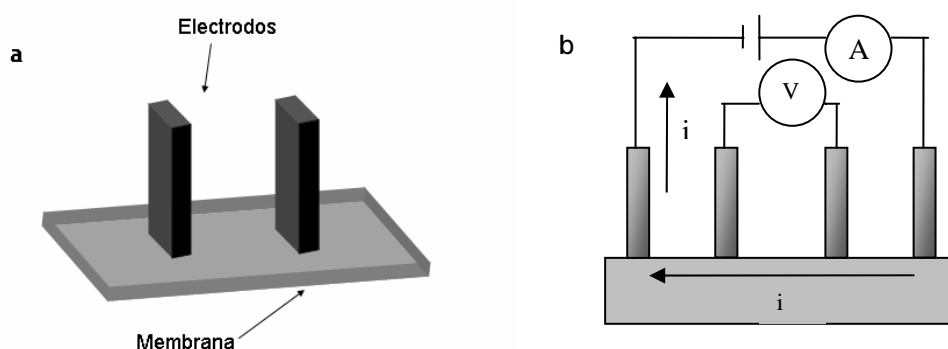


Figura 4.3.2.1. Disposición de los electrodos en los ensayos eléctricos EIS (a) y MCP (b).

La conductividad longitudinal σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) se calcula según la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad / 4.3.2.1/$$

donde R (Ω) es el valor de la resistencia de la membrana, l (cm) la distancia entre los electrodos y S (cm²) la superficie, que en este caso es espesor x ancho de la membrana.

Las medidas se han llevado a cabo utilizando un Analizador de impedancias Hewlett Packard 4192A. El intervalo de frecuencias utilizado estuvo comprendido entre 0.01 y 10000 kHz, y la amplitud de la señal de corriente alterna aplicada fue 0.1 V.

Los datos experimentales de impedancia se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente utilizando el programa informático *ZView* de Scribner Associates, Inc. (versión 2.8d), diseñado para el análisis de impedancia en sistemas electroquímicos.

Para la determinación de la conductividad utilizando corriente continua se ha empleado el método de las cuatro puntas (MCP) para así eliminar la resistencia de los contactos entre electrodo y membrana. La disposición de los electrodos en la membrana se muestra en la figura 4.3.2.1b. Las medidas se realizan aplicando una diferencia de potencial de 0.1 V entre los electrodos externos y midiendo la resistencia al paso de la corriente entre los electrodos internos, según el esquema de la figura 4.3.2.1b. La conductividad σ (S·cm⁻¹) se calcula aplicando nuevamente la expresión /4.3.2.1/. Al igual que en la determinación de la conductividad longitudinal mediante EIS, la membrana se introduce en un recipiente a 60°C donde una corriente de N₂ sobre agua a la misma temperatura hace que el interior esté saturado de vapor de agua; las medidas se realizan a los 30 minutos, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas.

Las medidas se han realizado con una fuente de corriente Hewlett Packard 6614C y dos multímetros Hewlett Packard 34401A.

4.3.3. Preparación de MEA's y obtención de las curvas de polarización y potencia

Para la obtención de las curvas de polarización se ha utilizado un banco experimental para ensayos en monocelda PEMFC construido íntegramente en el Instituto de Automática Industrial (IAI) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). El dispositivo de control del sistema permite ajustar y

modificar los parámetros experimentales al mismo tiempo que se realizan los ensayos: presión, caudal de los gases y temperatura de la monocelda. Además, los gases pueden entrar a la monocelda secos o humidificados haciéndolos pasar, en este último caso, por unos calderines cuya temperatura se puede asimismo ajustar al valor deseado.

La monocelda experimental, con un área activa de 5 cm^2 , se compone de los siguientes elementos:

- Placas bipolares metálicas de acero inoxidable con 1 cm de espesor, construidas y mecanizadas en el IAI. El mecanizado de los canales de flujo se ha realizado en diseño serpentín con una entrada y una salida. Los canales son de geometría cuadrada con $800\mu\text{m} \times 600\mu\text{m}$ de sección transversal. La temperatura de la monocelda se regula con una manta calefactora fijada a la placa bipolar con una silicona termoconductora. En la figura 4.3.3.1. puede verse una fotografía de las placas bipolares empleadas.



Figura 4.3.3.1. Fotografía de las placas bipolares utilizadas

- Los electrodos han sido preparados empleando los siguientes elementos: la capa difusora está constituida por papel de carbón teflonado al 40 % de la casa comercial Toray, con un espesor de 0.26 mm y una densidad de 0.49 g cm^{-3} . La capa catalítica se ha preparado a partir de una dispersión al 40 % de Pt sobre partículas de carbón Vulcan XC-72 (E-TEK). La preparación de los electrodos se lleva a cabo como se especifica en la Patente desarrollada en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del CSIC [10] y que se detalla a continuación: se prepara una tinta con el polvo de carbón que contiene el Pt, una dispersión de Nafion® en mezcla de alcoholes alifáticos y agua al 5% en peso (Aldrich) y una mezcla de isopropanol: agua (2: 1). Una vez preparada se sumerge durante 1 hora en un baño de ultrasonidos para conseguir una buena dispersión de las partículas de carbón en la mezcla. La tinta se deposita con un aerógrafo sobre el papel de carbón (previamente pesado) de manera que quede homogéneamente repartida por toda la superficie. Cuando la tinta sobre el papel está seca, se procede a pesar los electrodos y a calcular la carga de catalizador por diferencia de peso entre el papel de carbón con y sin tinta. En total se han preparado 28 electrodos cuya carga catalítica se muestra en la Tabla 4.3.3.I.

TABLA 4.3.3.I. Carga de platino por unidad de superficie de los electrodos preparados

Electrodo	1	2	3	4	5	6	7
mg Pt cm^{-2}	0.86	0.77	0.75	0.72	0.73	0.80	0.73
Electrodo	8	9	10	11	12	13	14
mg Pt cm^{-2}	0.88	0.78	0.81	0.85	0.79	0.87	0.90
Electrodo	15	16	17	18	19	20	21
mg Pt cm^{-2}	0.84	0.77	0.80	0.79	0.81	0.79	0.87
Electrodo	22	23	24	25	26	27	28
mg Pt cm^{-2}	0.84	0.71	0.70	0.65	0.63	0.70	0.72

- Conducciones de Teflon® para la circulación de los gases desde el banco experimental, donde se controlan presión y caudal, hasta la monocelda.

Tras recorrer los canales de la placa bipolar, los gases son recirculados hasta el banco y expulsados al exterior.

- La membrana conductora de protones, objeto de estudio.

La preparación de la MEA se ha realizado de forma simultánea al montaje de la monocelda, haciendo vacío en ambas placas bipolares para asegurar que los electrodos mantienen la posición correcta sobre el área activa durante el cierre de la monocelda. La membrana, que ha permanecido durante 10 minutos en agua desionizada, se coloca sobre uno de los electrodos y, a continuación, se monta una placa sobre la otra cuidadosamente. Se colocan los tornillos que sujetan la monocelda y se aprietan con una llave dinamométrica, aplicando un par de apriete de 3 Nm. Una vez montada la monocelda se realizan las conexiones de los gases y del termopar al banco experimental para controlar la presión, el caudal y la temperatura.

La monocelda se hace funcionar en las siguientes condiciones:

- Para conseguir que los gases lleguen húmedos a la monocelda, la corriente de entrada se hace pasar (tanto la de hidrógeno como la de oxígeno) a través de los calderines de humectación cuya temperatura se fija en 70°C.
- Se hace trabajar la monocelda a tres temperaturas distintas: 60, 70 y 80°C.
- Para cada temperatura se impone una presión de hidrógeno y oxígeno de 1 y 2 bares.
- Se trabaja con caudales comprendidos entre 6 y 20 ml min⁻¹.

Para registrar las curvas de polarización a las diferentes condiciones experimentales, la monocelda se conecta a una carga electrónica (diseñada y construida también en el IAI) que aplica un barrido de resistencias decrecientes, cuyos valores se recogen en la Tabla 4.3.3.II. Estas resistencias determinan lo que se conoce como resistencia de carga o funcionamiento de la pila en carga. Para cada una de estas resistencias se mide la intensidad de corriente que circula desde el ánodo hasta el cátodo, así como la diferencia de potencial que existe entre ambos. En la figura 4.3.3.2. se representa el modelo de circuito eléctrico correspondiente a una pila en carga, donde R_L representa la

resistencia de carga; R_i la resistencia asociada a la monocelda; V la medida de la diferencia de potencial y A la medida de la intensidad de corriente.

Las resistencias que se muestran en la Tabla 4.3.3.II. representan un ciclo completo de carga. Para las condiciones de presión y temperatura de interés se recogen distintos ciclos hasta obtener resultados estables y reproducibles.

Como ya se ha comentado, para cada resistencia de carga se tiene un valor de diferencia de potencial (V) y de intensidad de corriente (I). Dividiendo la intensidad de corriente por el área activa o superficie donde están mecanizados los canales en las placas bipolares (5 cm^2) se obtiene la densidad de corriente (mA cm^{-2}). La curva de polarización es la representación de la diferencia de potencial (V) frente a la densidad de corriente, i . Además y en el mismo gráfico se suele representar el producto de la densidad de corriente y la diferencia de potencial, es decir, la densidad de potencia (mW cm^{-2}).

TABLA 4.3.3.II. Ciclo de resistencias de carga

$R_L (\Omega)$																
545	257,8	129,7	65,5	33,5	17,5	9,8	5,6	3,6	2,8	1,8	0,9	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4

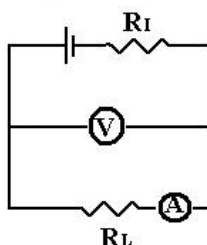


Figura 4.3.3.2. Circuito electrónico de medida para la curva de polarización

4.3.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con configuración experimental en modo simétrico

El análisis del comportamiento de la monocelda mediante EIS se ha realizado utilizando un equipo Autolab PGSTAT 30; la amplitud de la señal de corriente alterna fue de 0.1 V y el barrido de frecuencia desde 10^6 Hz hasta 1 Hz .

La alimentación de los gases a la monocelda se ha realizado en modo simétrico, es decir, introduciendo en ánodo y cátodo el mismo gas. Los gases empleados han sido hidrógeno y oxígeno. Entre ambos se hizo pasar una corriente de nitrógeno durante varios minutos para garantizar la limpieza de los canales de la placa bipolar, antes del cambio de gas. En ambos casos los gases son previamente humidificados (temperatura de humectación, 70 °C). Las medidas se han realizado para cada gas, a tres temperaturas de pila: 60, 70 y 80°C, alimentando los gases a 1 bar de presión y con un caudal de 6 ml min⁻¹.

Los datos experimentales EIS se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente utilizando el programa informático *ZView* de Scribner Associates, Inc. (versión 2.8d), diseñado para el análisis de impedancia en sistemas electroquímicos.

4.4 Membranas electrolíticas de poro relleno PE-Nafion®

4.4.1. Caracterización eléctrica. Conductividad protónica

Cuando se aplica la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a las membranas de poro-relleno PE-Nafion® con los electrodos en la misma cara de la membrana según el esquema de la figura 4.3.2.1a, se obtiene el diagrama Nyquist Z que se presenta en la figura 4.4.1.1.

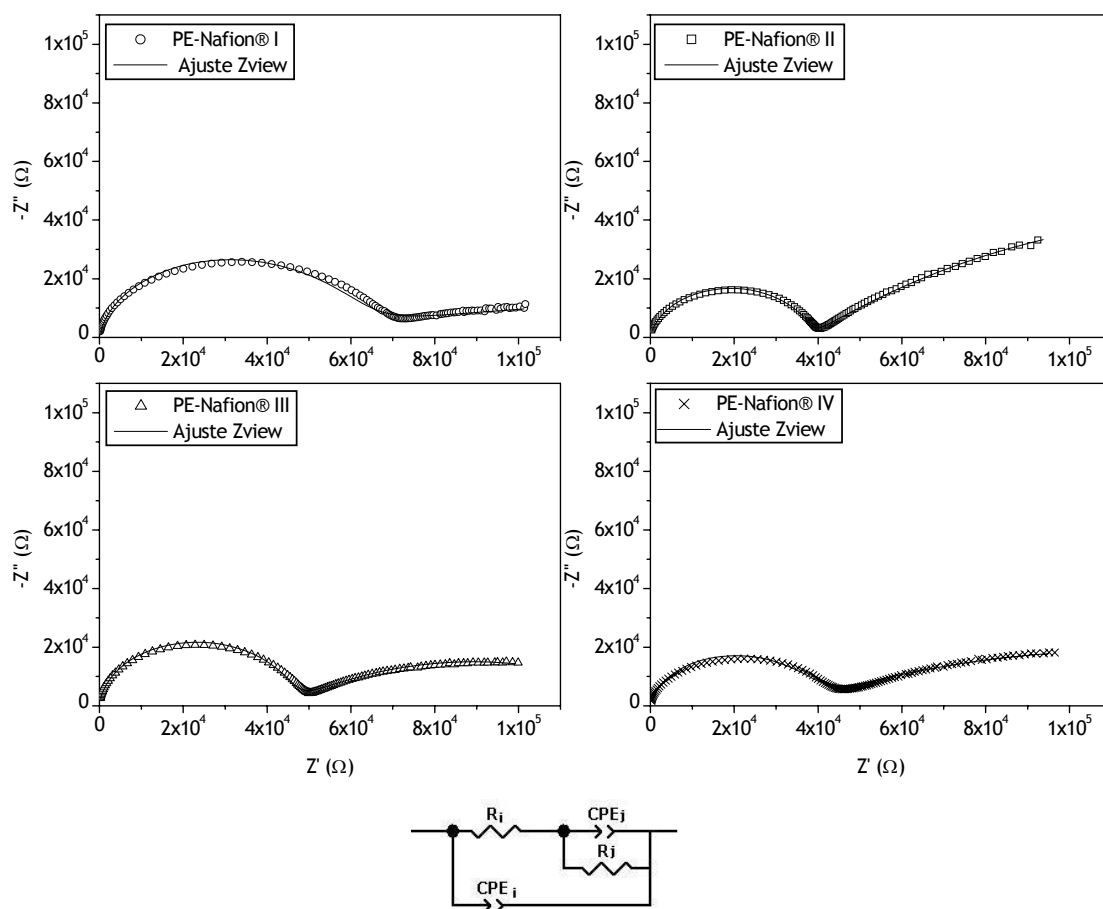


Figura 4.4.1.1. Diagrama Nyquist Z obtenido a 60°C a las 2 horas de hidratación cuando se aplica EIS con los electrodos en la misma cara de la membrana (arriba). Circuito equivalente al que se han ajustado los resultados experimentales (abajo)

Los resultados experimentales se han ajustado al circuito equivalente que se muestra en la parte inferior de la figura 4.4.1.1.; el resultado del ajuste se ha representado junto con los datos experimentales. Se trata de un circuito complejo que podría estar relacionado con fenómenos de polarización en la interfase electrodo- membrana y con procesos de difusión de los protones a través del electrolito. Las reacciones electroquímicas están impedidas en las

condiciones que se realizan las medidas: atmósfera de nitrógeno y ausencia de electrocatalizador. La contribución de los elementos conductores eléctricos, en forma de inductancia, que se manifiesta cuando los electrodos se colocan en caras opuestas de la membrana, no se observa en este caso ya que queda totalmente enmascarada por la alta resistencia asociada a los fenómenos de polarización y a los procesos de difusión.

Los valores de los parámetros del circuito se recogen en la Tabla 4.4.1.I. La resistencia R_i se asocia con el movimiento de los protones en el electrolito y presenta un valor del orden de $10^4 \Omega$, mucho más alto si se compara con el obtenido cuando se realiza la medida con los electrodos en caras opuestas, debido a que la distancia entre los electrodos en este caso es del orden de 100 veces mayor. La pseudocapacidad Q_i , con un valor del parámetro n muy cercano a la unidad, presenta un valor del orden de 10^{-11} F. En materiales policristalinos, generalmente se asocia con fenómenos de polarización de borde de grano, pero en el caso de materiales polímeros como Nafion®, podría relacionarse con fenómenos de polarización entre los *clusters* cuando los protones se mueven a través del electrolito. El valor de la pseudocapacidad Q_j , del orden de 10^{-6} F, se relaciona generalmente con fenómenos de polarización en la interfase electrodo- membrana. De la misma manera, R_j puede asociarse con la resistencia de la interfase electrodo- membrana.

TABLA 4.4.1.I. Parámetros encontrados al ajustar los resultados experimentales al circuito equivalente de la figura 4.4.1.1.

Membrana	$R_i (\Omega)$	CPE_i		$R_j (\Omega)$	CPE_j	
		Q_i (F)	n_i		Q_j (F)	n_j
PE-Nafion® I	34500	$2,6 \cdot 10^{-11}$	0,9	310180	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,1
PE-Nafion® II	37843	$2,8 \cdot 10^{-11}$	0,9	215200	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,5
PE-Nafion® III	44722	$1,2 \cdot 10^{-11}$	1	89500	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,4
PE-Nafion® IV	35270	$4,1 \cdot 10^{-11}$	0,9	150010	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,3

Considerando la resistencia R_i , asociada con el movimiento de los protones en el electrolito, puede calcularse la conductividad σ_{EIS} aplicando la expresión /4.3.2.1/. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.4.1.II. Se

presenta la conductividad medida para Nafion® en las mismas condiciones, a modo de comparación. Se obtiene en todos los casos conductividades del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, si bien la conductividad de las membranas de poro relleno es ligeramente inferior a la de Nafion® en las condiciones de medida.

Cuando se realizan las medidas en corriente continua (MCP) se obtienen los valores de conductividad σ_{MCP} cuyo logaritmo se representa en función del tiempo de hidratación en la figura 4.4.1.2. Los valores que se obtienen son del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, algo superiores a los obtenidos por EIS.

TABLA 4.4.1.II. Conductividad medida longitudinalmente mediante EIS a las dos horas de hidratación a 60°C

Membrana	Nafion®	PE-Nafion I	PE-Nafion II	PE-Nafion III	PE-Nafion IV
$\sigma_{\text{EIS}} (\text{S cm}^{-1})$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$

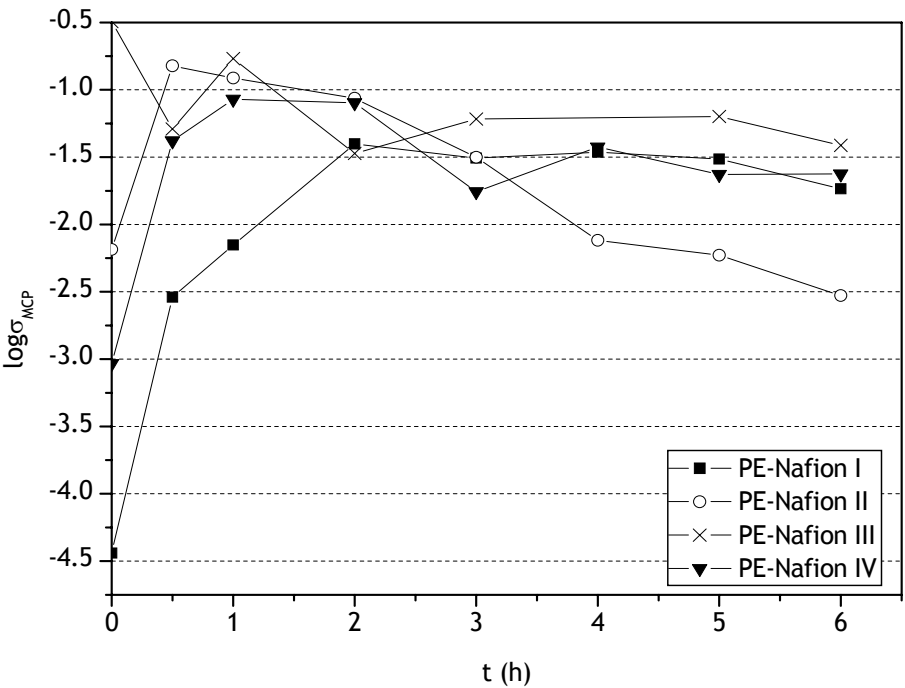


Figura 4.4.1.2. Logaritmo de la conductividad MCP para cada membrana frente al tiempo de hidratación a 60°C

La membrana comercial Nafion® presenta un valor de conductividad $\sigma_{\text{MCP}} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a las dos horas de hidratación, en las mismas condiciones de medida. La membrana PE-Nafion® III muestra valores similares a Nafion®. Además, se puede ver en la figura 4.4.1.2. que la membrana PE-Nafion® II presenta una disminución de la conductividad con el tiempo. El resto de las

membranas, por el contrario, mantienen la conductividad durante el tiempo experimental.

4.4.2 Comportamiento en monocelda. Curvas de polarización y potencia

Membrana PE-Nafion® I

Efecto de la temperatura

Se ha estudiado el comportamiento en monocelda de la membrana PE-Nafion® I a 1 y 2 bar y, para cada presión, distintas temperaturas: 60, 70 y 80 °C. La figura 4.4.2.1. muestra las curvas de polarización y potencia registradas en cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

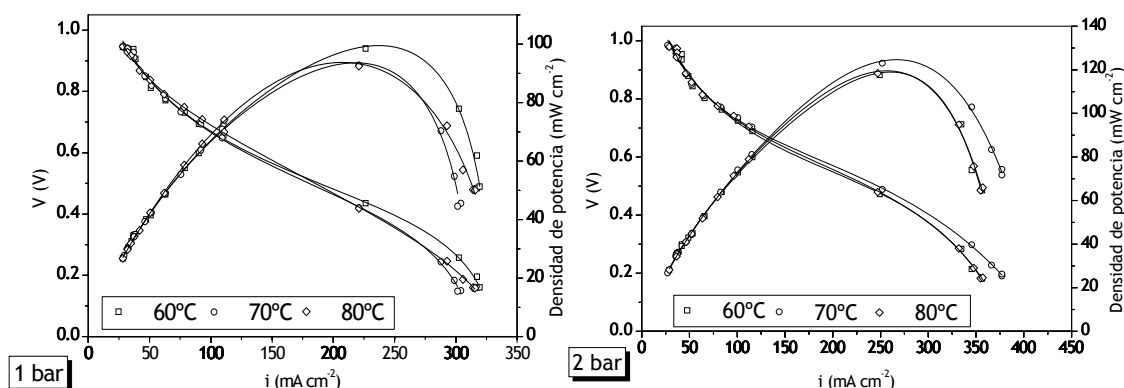


Figura 4.4.2.1. Curvas de polarización y potencia obtenidas para la membrana PE-Nafion® I

En todas las curvas de polarización se observa claramente una primera caída de potencial a bajas densidades de corriente que se debe a la lenta cinética de las reacciones electroquímicas y que, como ya sabemos, se conoce como pérdida por activación. Como se observa en la figura 4.4.2.1., el efecto de la temperatura en esta zona de potencial es prácticamente despreciable.

A partir de una densidad de corriente de aproximadamente 100 mA cm^{-2} , las pérdidas por activación dejan de ser las más importantes y entran en juego las pérdidas óhmicas. El potencial deja de caer de una forma tan brusca, siendo en esta zona donde la resistencia interna de la pila interviene como el factor más importante. La temperatura va a condicionar la resistencia interna de la pila por dos hechos contrapuestos. Por una parte, al tratarse de un conductor iónico, un aumento de la temperatura contribuye a favorecer el transporte de los protones a través de la membrana, ya que la conductividad de Nafion® sigue

una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura. Por otra parte, para que los protones se transporten a través de las regiones hidrofílicas, éstas han de estar hidratadas; al aumentar la temperatura se favorece la deshidratación lo que da como resultado una disminución de la conductividad. Son pues dos efectos contrapuestos, en cada caso competirán de forma que condicionarán el comportamiento de cada membrana en función de la temperatura. Puede verse que para la membrana PE-Nafion® I a 1 bar de presión el efecto de la deshidratación es más importante, ya que se tiene una disminución del potencial ligeramente más brusca al aumentar la temperatura, alcanzándose una densidad de potencia máxima mayor a 60 °C. Sin embargo a 2 bar, parece existir un cierto equilibrio entre los dos factores, alcanzándose una densidad de potencia máxima a 70 °C superior que a 60 y 80 °C.

A altas densidades de corriente, las pérdidas por transporte de materia se manifiestan en algunos casos; la caída de potencial se hace más brusca que en la zona de densidades de corriente intermedias. En la figura 4.4.2.1. se puede ver que a 1 bar y 80 °C las pérdidas por transporte de materia son menores que a 60 y 70 °C, lo que indica que un aumento de temperatura resulta beneficioso cuando se trabaja a altas densidades de corriente. Sin embargo, cuando se sube la presión a 2 bar las menores pérdidas por transporte de masa se producen trabajando a 70 °C.

Efecto de la presión

En la figura 4.4.2.2. se comparan las curvas de polarización y potencia de PE-Nafion® I recogidas a 70 °C a 1 y 2 bar, con el fin de estudiar el efecto de la presión.

En la zona de pérdidas por activación, la presión influye de tal manera que un aumento de ésta repercute en una mayor concentración de hidrógeno y oxígeno. De esta forma se está favoreciendo la presencia de puntos triples donde se encuentren las tres fases necesarias para que se dé la reacción. En la figura 4.4.2.2. se observa cómo al aumentar la presión de 1 a 2 bar la pérdida de potencial a bajas densidades de corriente se ve disminuida.

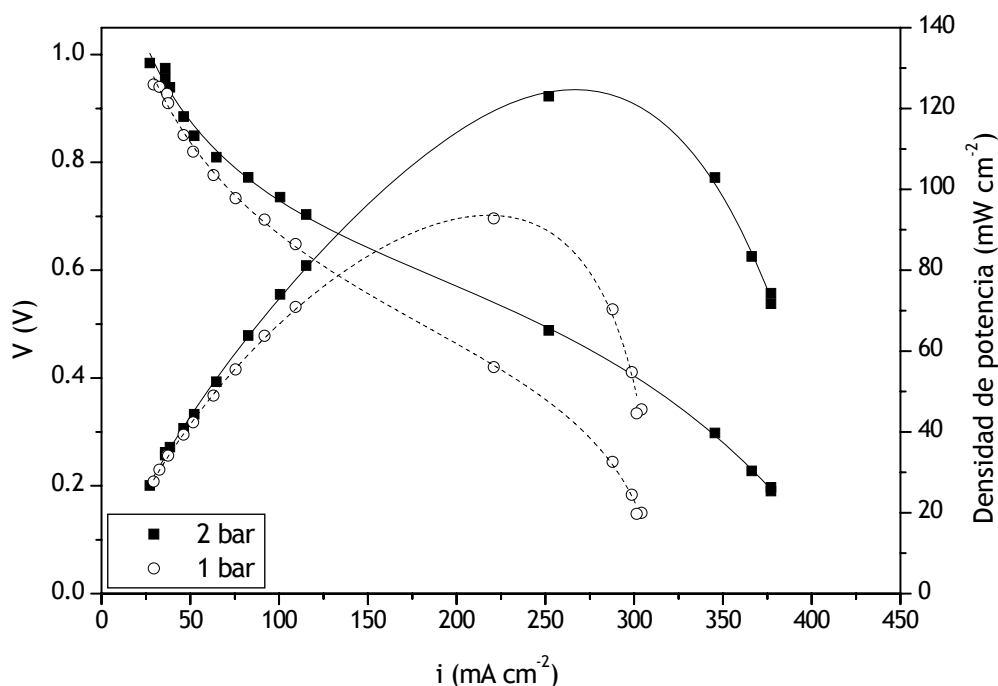


Figura 4.4.2.2. Curvas de polarización y potencia de PE-Nafion® I a 70 °C 1 y 2 bar

Asimismo, un aumento de presión es beneficioso también en la zona de densidades de corriente intermedias. La caída de potencial en esta zona es menos brusca cuando se trabaja a 2 bar, alcanzándose una densidad de corriente máxima sensiblemente mayor.

Las pérdidas por transporte de materia son también menores cuando se trabaja a 2 bar, observándose una caída de potencial, a densidades de corriente altas, menos pronunciada al aumentar la presión. Así, cuando la monocelda trabaja a 1 bar, el potencial comienza a caer bruscamente a $\approx 280 \text{ mA cm}^{-2}$ mientras que a 2 bar, además de ser una disminución más suave, no comienza hasta $\approx 345 \text{ mA cm}^{-2}$.

Según los resultados expuestos puede decirse que un aumento de presión afecta positivamente al funcionamiento de la monocelda.

Comparación con Nafion®

La figura 4.4.2.3. muestra la comparación de la membrana PE-Nafion® I con la membrana comercial Nafion® en distintas condiciones experimentales. El comportamiento de la membrana comercial Nafion® a 60 y 70 °C supera el de PE-Nafion® I a las dos presiones estudiadas. Todas las caídas de potencial

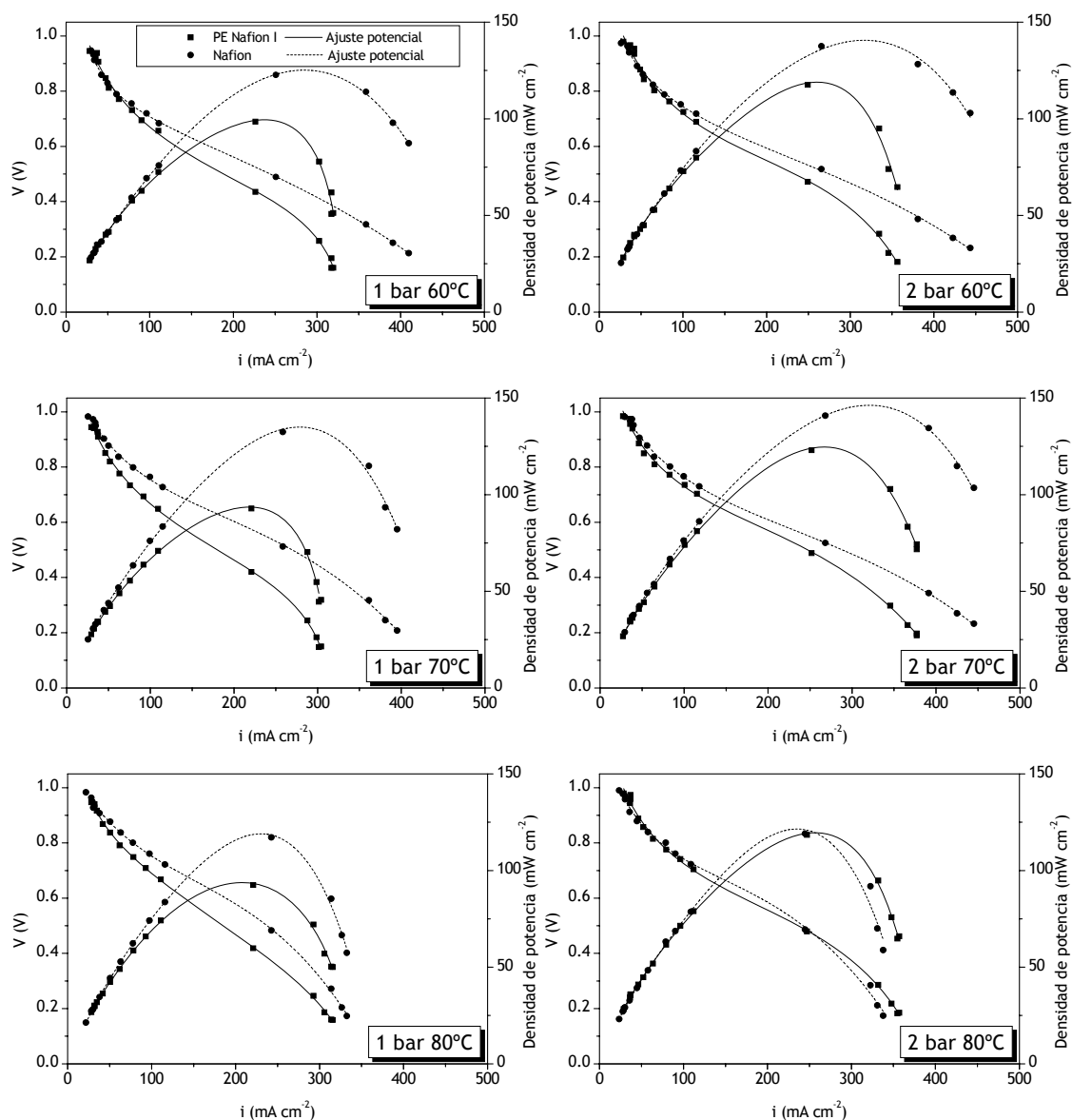


Figura 4.4.2.3. Curvas de polarización y potencia obtenidas para Nafion® y PE-Nafion® I a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.4.2.1. Densidad de potencia máxima que se alcanza para cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
PE-Nafion® I	99,5 (237,3)	93,6 (217,5)	93,8 (207,6)	119,0 (260,0)	124,7 (266,7)	119,6 (257,9)
Nafion®	125,2 (287,4)	135,0 (276,1)	119,0 (232,4)	140,6 (316,2)	146,3 (318,3)	121,5 (236,6)

(pérdidas por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas por transporte de materia) son menores para Nafion®, siendo menos acusadas las diferencias de comportamiento a 2 bar que a 1 bar.

Sin embargo a 80 °C las diferencias se acortan, incluso se igualan los comportamientos a 80 °C y 2 bar de presión. Estos resultados indican que Nafion® pierde prestaciones al aumentar la temperatura, siendo el efecto más acusado a 2 bar, mientras que la membrana PE-Nafion® I es capaz de mantener densidades de potencia más estables con la temperatura.

La Tabla 4.4.2.I. recoge las densidades de potencia máximas, en cada una de las condiciones experimentales estudiadas, de las membranas PE-Nafion® I y Nafion®.

Membrana PE-Nafion® II

Efecto de la temperatura

Se ha estudiado el comportamiento en monocelda de la membrana PE-Nafion® II de la misma forma que PE-Nafion® I. La figura 4.4.2.4. muestra las curvas de polarización y potencia registradas en cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Puede observarse cómo a 1 bar, las pérdidas por activación se hacen ligeramente mayores a 80 °C, sin embargo este comportamiento no se manifiesta a 2 bar, donde la variación de las pérdidas por activación es nula frente a la temperatura.

Las pérdidas óhmicas, como se ha comentado, están sujetas a dos efectos contrapuestos. En esta membrana y a ambas presiones, las pérdidas óhmicas menores se observan a 70 °C, consecuencia de un equilibrio entre los dos efectos. Las densidades de potencia más altas se detectan asimismo a esa temperatura.

En cuanto a las pérdidas por transporte de materia son más acusadas a 60 °C, mientras que a 70 y 80 °C se observan pendientes similares en la zona de altas densidades de corriente. Al igual que ocurría para la membrana PE-Nafion® I, parece que un aumento de temperatura resulta beneficioso si se trabaja en esa zona de la curva de polarización.

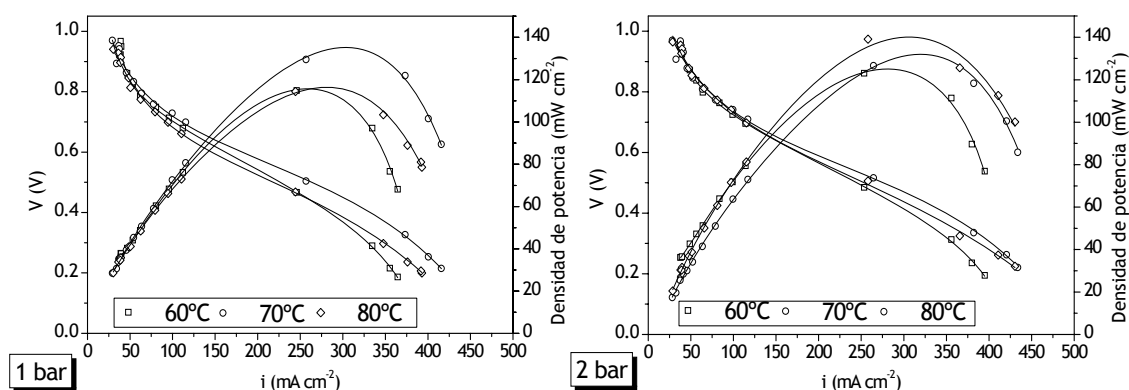


Figura 4.4.2.4. Curvas de polarización y potencia obtenidas con la membrana PE-Nafion® II

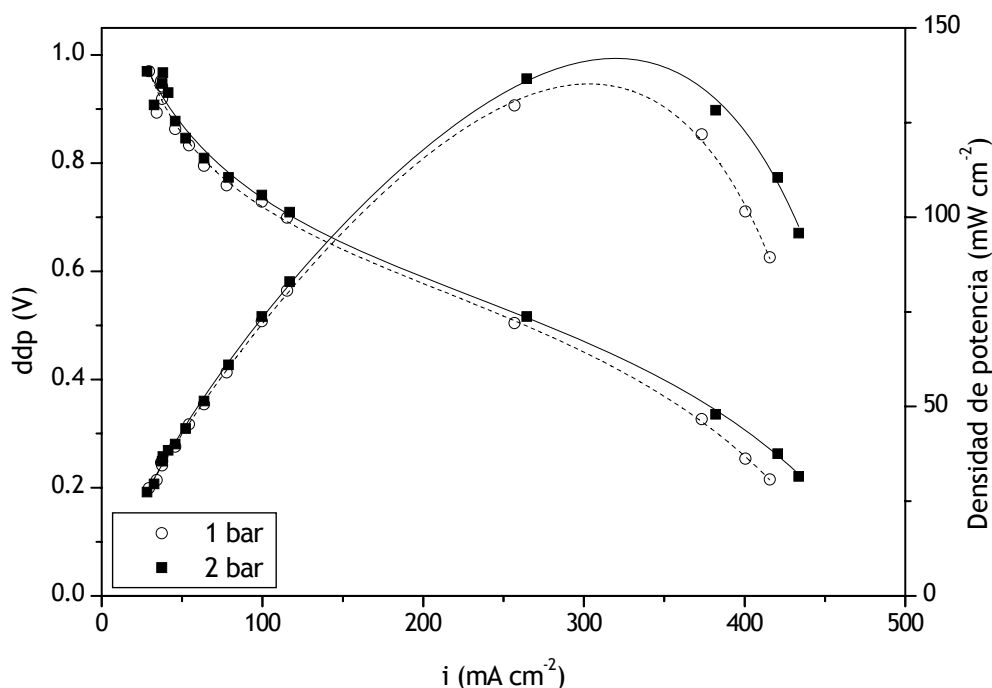


Figura 4.4.2.5. Curvas de polarización y potencia de la membrana PE-Nafion® II a 70°C 1 y 2 bar

Efecto de la presión

La figura 4.4.2.5. muestra la comparación de las curvas de polarización y potencia registradas a 1 y 2 bar de presión y una temperatura de 70 °C.

Al igual que ocurría en la membrana PE-Nafion® I, parece observarse un mejor funcionamiento a 2 bar; sin embargo, en la membrana PE-Nafion® II no se observa un cambio tan brusco al aumentar la presión de 1 a 2 bar.

Se observan pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de materia ligeramente menores a 2 bar.

Comparación con Nafion®

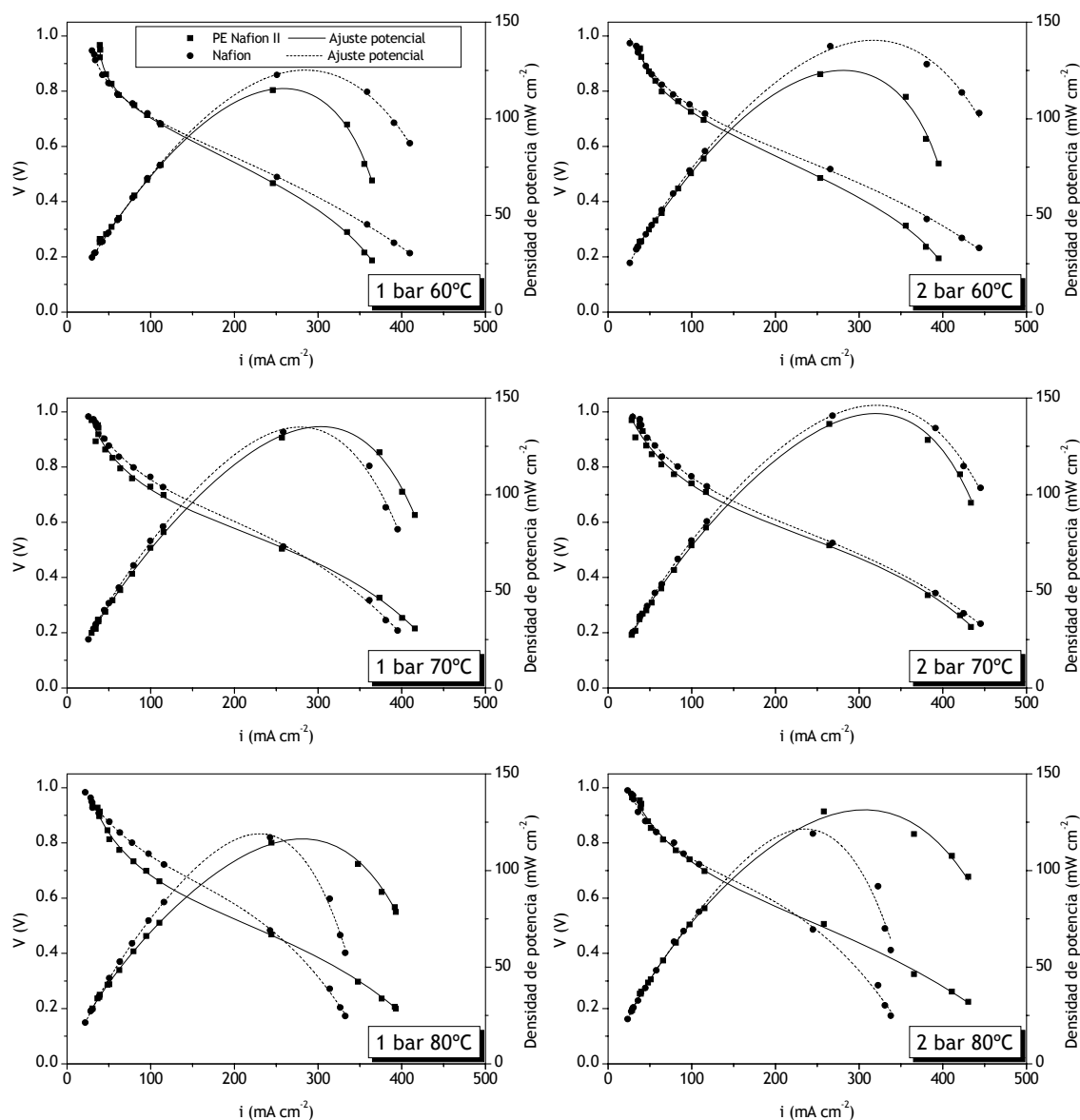


Figura 4.4.2.6. Curvas de polarización y potencia obtenidas para Nafion® y PE-Nafion® II a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.4.2.II. Densidad de potencia máxima alcanzada por cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
PE-Nafion® II	115,7 (257,3)	135,2 (304,2)	116,4 (281,0)	125,0 (280,1)	141,9 (316,9)	131,4 (306,5)
Nafion®	125,2 (287,4)	135,0 (276,1)	119,0 (232,4)	140,6 (316,2)	146,3 (318,3)	121,5 (236,6)

La figura 4.4.2.6. muestra las curvas de polarización y potencia de Nafion® y de la membrana de poro relleno PE-Nafion® II en cada una de las condiciones experimentales estudiadas. La Tabla 4.4.2.II. recoge las densidades de potencia máxima alcanzadas por las dos membranas.

La membrana comercial Nafion® presenta a 60 °C un comportamiento superior al de la membrana PE-Nafion® II, tanto a 1 como a 2 bar, registrándose densidades de potencia superiores en los dos casos para la membrana comercial.

Al aumentar la temperatura a 70 °C, las diferencias entre las dos membranas se hacen muy pequeñas, observándose un comportamiento similar con densidades de potencia máximas muy cercanas.

Finalmente a 80 °C y 1bar, el comportamiento de la membrana PE-Nafion® II es mejor que el de Nafion® a altas densidades de corriente, obteniéndose densidades de potencia máximas muy similares. Al aumentar la presión a 2 bar, la membrana de poro relleno presenta un comportamiento superior a Nafion® en todo el barrido de densidades de corriente, presentando una densidad de potencia máxima superior a la de la membrana comercial.

Nuevamente y como ya se vio para la membrana PE-Nafion® I, la membrana PE-Nafion® II mantiene densidades de potencia más estables con la temperatura.

Membrana PE-Nafion® III

Efecto de la temperatura

Se ha estudiado el comportamiento en monocelda de la membrana PE-Nafion® III tal y como ya se hizo para PE-Nafion® I y PE-Nafion® II. La figura 4.4.2.7. muestra las curvas de polarización y potencia registradas a cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Se observan diferencias acusadas en función de la temperatura para las curvas registradas a 1 bar de presión, mientras que a 2 bar el efecto de la temperatura pasa prácticamente inadvertido. Dichas diferencias encontradas a 1 bar se manifiestan principalmente en la zona correspondiente a las pérdidas óhmicas. Conforme aumenta la temperatura, la caída de potencial es más brusca a densidades de corriente intermedias, obteniéndose densidades de

potencia progresivamente menores al pasar de 60 a 70 y a 80 °C. Por tanto, se puede decir que el efecto dominante en este caso es el de la deshidratación de la membrana. Como ya se ha comentado, al aumentar la presión dicho efecto pasa desapercibido, manteniéndose una densidad de potencia máxima prácticamente constante con la temperatura.

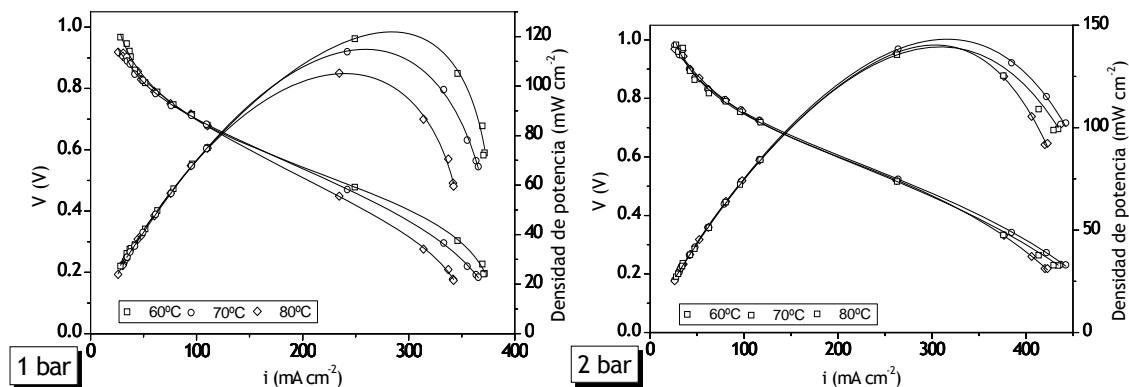


Figura 4.4.2.7. Curvas de polarización y potencia obtenidas para la membrana PE-Nafion® III

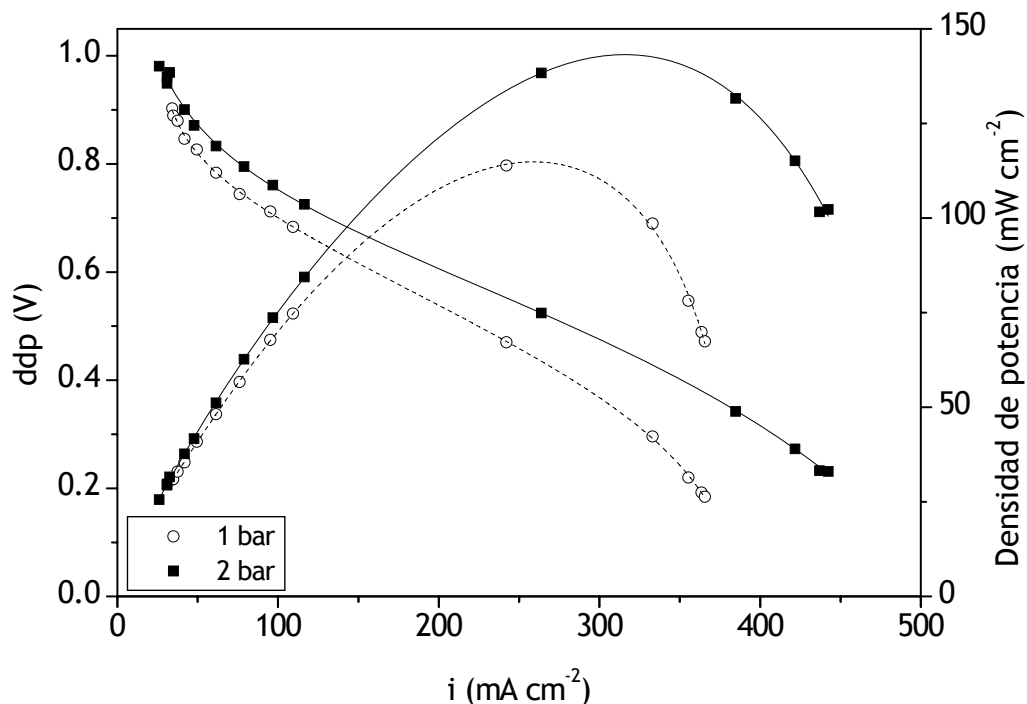


Figura 4.4.2.8. Curvas de polarización y potencia de la membrana PE-Nafion® III a 70°C, 1 y 2 bar

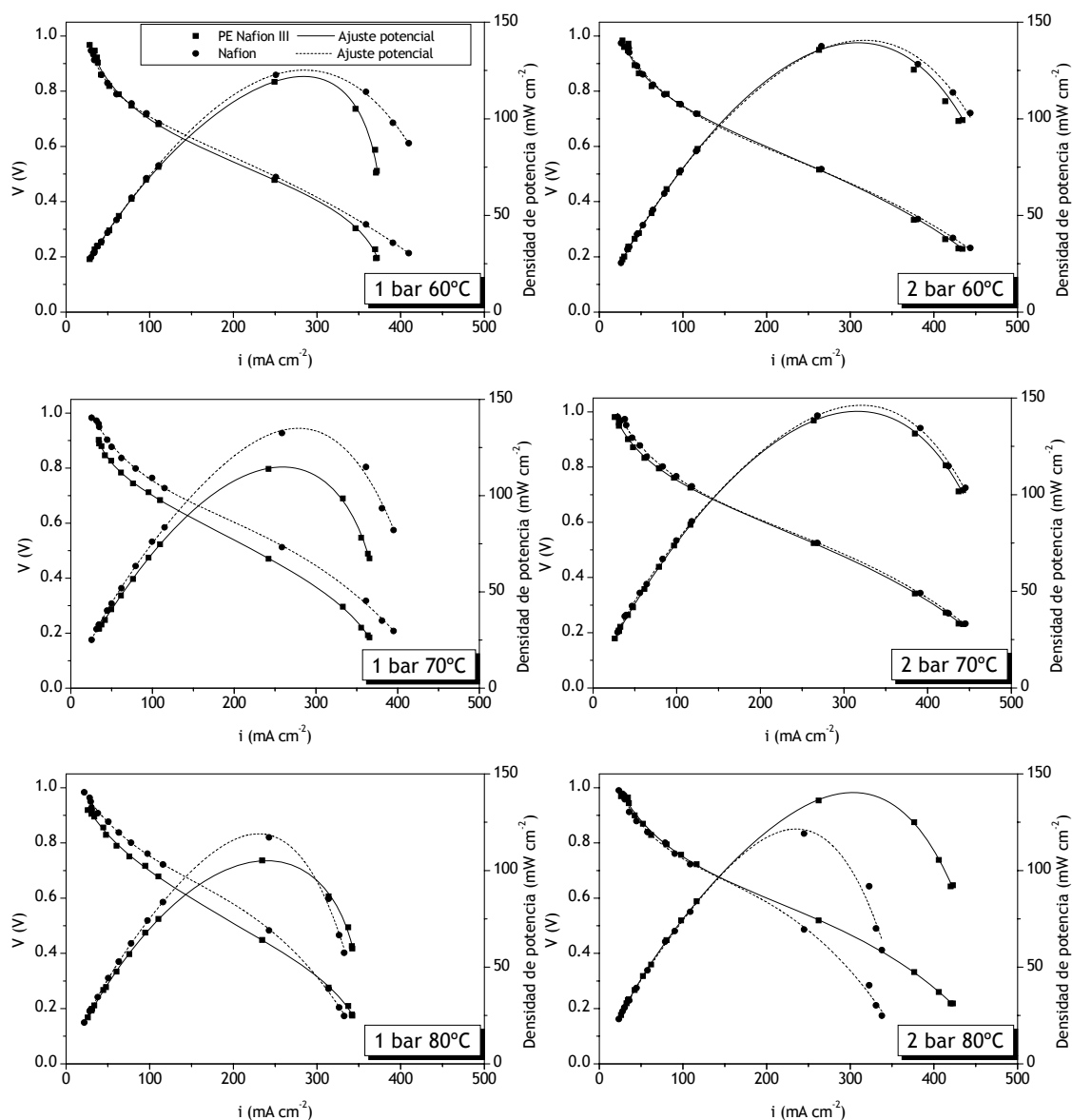


Figura 4.4.2.9. Curvas de polarización y potencia obtenidas para Nafion® y PE-Nafion® III a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.4.2.III. Densidad de potencia máxima que se alcanza para cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
PE-Nafion® III	121,9 (284,1)	114,8 (258,9)	105,1 (240,4)	139,4 (308,7)	143,2 (316,7)	140,4 (303,0)
Nafion®	125,2 (287,4)	135,0 (276,1)	119,0 (232,4)	140,6 (316,2)	146,3 (318,3)	121,5 (236,6)

Efecto de la presión

La figura 4.4.2.8. muestra la comparación de las curvas de polarización y potencia recogidas a 70 °C a 1 y 2 bar, estudiándose en este caso el efecto de la presión.

Al igual que ocurría en las membranas PE-Nafion® I y II, parece observarse un mejor funcionamiento a 2 bar. Vuelve a aparecer un cambio brusco al aumentar la presión, obteniéndose a 2 bar una densidad de potencia máxima sensiblemente mayor que a 1 bar. Las pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de materia son sensiblemente menores a 2 bar.

Comparación con Nafion®

En la figura 4.4.2.9. se comparan las curvas de polarización y potencia de Nafion® y de la membrana de poro relleno PE-Nafion® III para cada una de las condiciones experimentales estudiadas. Asimismo, en la Tabla 4.4.2.III. se recogen las densidades de potencia máximas alcanzadas por las dos membranas.

Mientras que a 1 bar la membrana Nafion® funciona mejor a las tres temperaturas estudiadas, al aumentar la presión a 2 bar la membrana experimental PE-Nafion® III presenta un comportamiento similar a la comercial a 60 y 70 °C, e incluso sensiblemente superior cuando la temperatura asciende hasta 80 °C.

*Membrana PE-Nafion® IV**Efecto de la temperatura*

Se ha estudiado el comportamiento en monocelda de la membrana PE-Nafion® IV de la misma forma que ya se hizo para PE-Nafion® I, II y III. La figura 4.4.2.10. muestra las curvas de polarización y potencia registradas en cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Al igual que para la membrana PE-Nafion® III, el efecto de la temperatura para PE-Nafion® IV es muy acusado a 1 bar de presión, pasando prácticamente inadvertido a 2 bar. Sin embargo, en esta membrana el efecto que tiene la temperatura a 1 bar es opuesto, es decir, se obtiene una densidad de potencia

mayor a 70 y 80 °C. Estos resultados indican que para esta membrana el efecto debido a la deshidratación no es el más importante, viéndose favorecido el transporte protónico al aumentar la temperatura; recordemos que la conductividad de Nafion® sigue una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura.

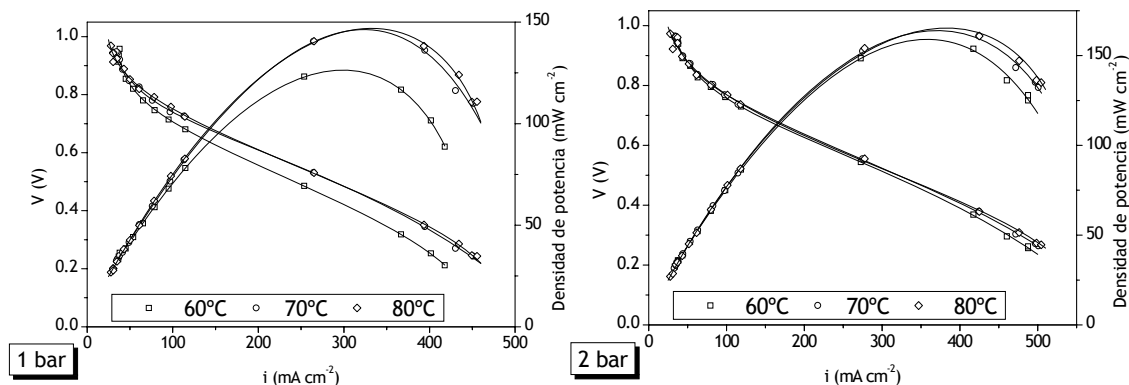


Figura 4.4.2.10. Curvas de polarización y potencia obtenidas para la membrana PE-Nafion® IV

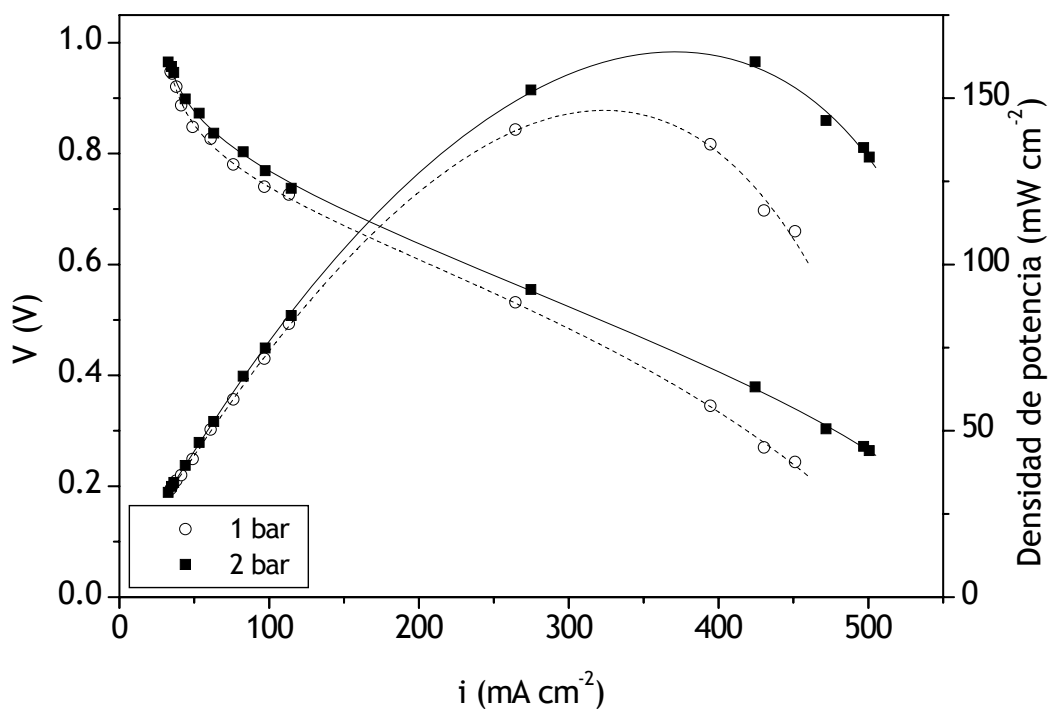


Figura 4.4.2.11. Curvas de polarización y potencia de la membrana PE-Nafion® IV a 70°C, 1 y 2 bar

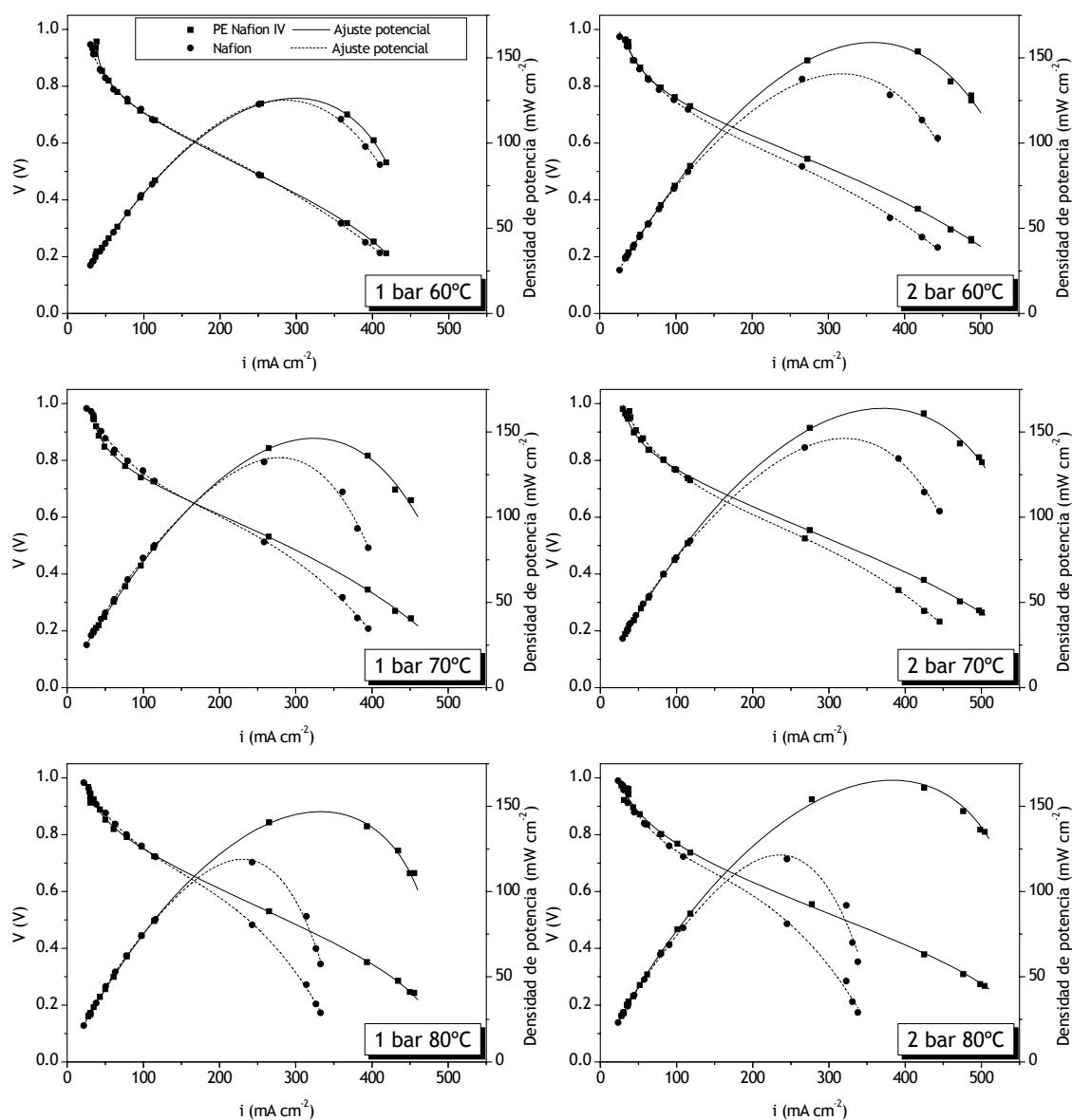


Figura 4.4.2.12. Curvas de polarización y potencia obtenidas para Nafion® y PE-Nafion® IV a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.4.2.IV. Densidad de potencia máxima que se alcanza para cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
PE-Nafion® IV	126,3 (301,5)	146,3 (323,5)	146,9 (331,5)	159,0 (356,9)	163,9 (369,8)	165,4 (383,1)
Nafion®	125,2 (287,4)	135,0 (276,1)	119,0 (232,4)	140,6 (316,2)	146,3 (318,3)	121,5 (236,6)

Efecto de la presión

La figura 4.4.2.11. muestra la comparación de las curvas de polarización y potencia recogidas a 70 °C a 1 y 2 bar, estudiándose a continuación el efecto de la presión.

Al igual que ocurría en las membranas de poro relleno estudiadas anteriormente, la membrana PE-Nafion® IV presenta un mejor funcionamiento a 2 bar. En este caso la densidad de potencia también es sensiblemente superior a 2 bar. A esta presión, las pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de materia son sensiblemente inferiores.

Comparación con Nafion®

En la figura 4.4.2.12. se comparan los resultados obtenidos para Nafion® y la membrana de poro relleno PE-Nafion® IV en cada una de las condiciones experimentales estudiadas. Asimismo, en la Tabla 4.4.2.IV. se recogen las densidades de potencia máximas alcanzadas por las dos membranas.

Los comportamientos de ambas membranas son muy similares cuando se trabaja a 1 bar y 60 °C, obteniéndose densidades de potencia muy cercanas ($\approx 125 \text{ mW cm}^{-2}$). Sin embargo, en el resto de las condiciones experimentales, el comportamiento de la membrana PE-Nafion® IV es claramente superior al de la membrana comercial Nafion®. En todos los casos, la caída de potencial por pérdidas óhmicas es inferior para PE-Nafion® IV, obteniéndose densidades de potencia sensiblemente más altas para esta membrana.

Cabe destacar los resultados obtenidos durante el funcionamiento de esta membrana a 80 °C, temperatura a la que nuestra membrana destaca notablemente frente a Nafion®.

Comparación de las membranas de poro relleno PE-Nafion®

Finalmente, resulta interesante comparar las curvas de polarización y potencia de las distintas membranas de poro relleno PE-Nafion® en un mismo gráfico, como el que se muestra en la figura 4.4.2.13.

Pueden extraerse distintas conclusiones: la primera de ellas es que la modificación superficial mediante plasma de la matriz de PE modifica las

propiedades de la membrana de poro relleno, tal y como se ha visto durante todo el desarrollo de la caracterización microestructural y que se vuelve a poner de manifiesto en el comportamiento de la membrana cuando se ensaya en monocelda PEMFC. Como se puede apreciar en la figura 4.4.2.13., el comportamiento en monocelda de la membrana PE-Nafion® I (matriz de PE sin tratamiento de plasma) es inferior al del resto de las membranas de poro relleno, alcanzándose con esta membrana densidades de corriente bastante menores que en las membranas preparadas a partir de matrices con distintos tratamientos de plasma. Podríamos afirmar, por tanto, que el tratamiento de plasma mejora las propiedades de la membrana de poro relleno para su aplicación como membrana intercambiadora de protones en PEMFC.

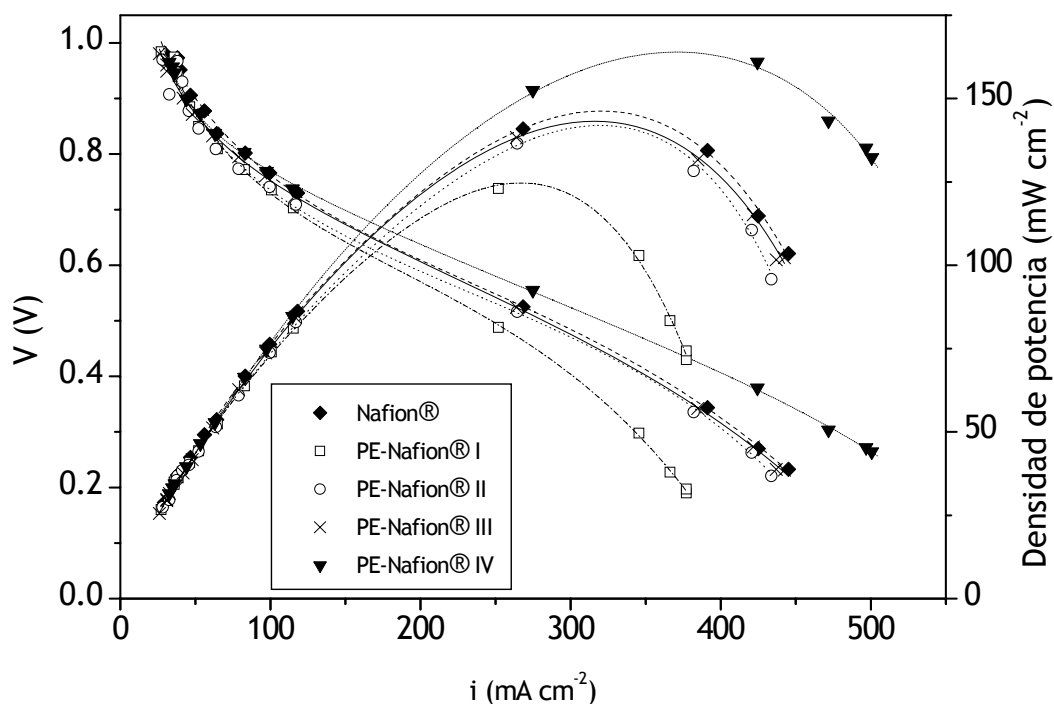


Figura 4.4.2.13. Curvas de polarización y potencia obtenidas para Nafion® y las membranas de poro relleno PE-Nafion® a 70 °C y 2 bar.

La segunda conclusión que se desprende de los resultados mostrados en la figura 4.4.2.13., es que la diferente naturaleza de los tratamientos de plasma empleados también influye en el comportamiento final de la membrana de poro relleno como membrana intercambiadora de protones. Así, las membranas tratadas con plasma ECR con Ar y SF₆ como gases de descarga, (PE-Nafion® II y PE-Nafion® III) presentan un comportamiento similar, obteniéndose en los dos

casos densidades de potencia parecidas (142 y 143 mW cm^{-2} , respectivamente). Por otra parte, la membrana PE-Nafion® IV, preparada a partir de una matriz modificada con plasma RIE es la que muestra un mejor comportamiento, alcanzando una densidad de potencia de 164 mW cm^{-2} . Por tanto, a la vista de los resultados expuestos, se puede concluir que de los tratamientos de plasma utilizados, el tratamiento RIE resulta más efectivo y mejora a su vez las características de la membrana de poro relleno cuando ésta funciona en una monocelda PEMFC.

Por último, al comparar en la misma figura 4.4.2.13. nuestras membranas experimentales con Nafion®, vemos que las densidades de potencia de PE-Nafion® II y III son similares a la de la membrana comercial (146 mW cm^{-2}) e inferiores a la alcanzada con la membrana PE-Nafion® IV, que como hemos visto presenta los mejores resultados.

4.4.3. Comportamiento en monocelda. Análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con configuración experimental en modo simétrico. Circuitos equivalentes.

Modo simétrico con hidrógeno

Al aplicar EIS a la monocelda funcionando en modo simétrico con H_2 se obtiene la respuesta que se muestra en la figura 4.4.3.1. en forma de diagrama Nyquist Z.

Como puede verse en dicha figura, la respuesta eléctrica que se obtiene a altas frecuencias muestra, en todos los casos, un fuerte efecto inductivo debido a los elementos conductores electrónicos presentes en el sistema: electrodos, placas colectoras, conexiones,... A continuación, a frecuencias intermedias, se observa un semicírculo que se corresponde con el subcircuito 1 (CPE_1 y R_2) de la figura 4.1.4. relacionado, como se ha comentado en la parte experimental, con los procesos de transferencia de carga. En algunas ocasiones, a las frecuencias más bajas registradas, también se manifiesta el fenómeno de la transferencia de materia, caracterizado por el subcircuito 2. El valor de los parámetros eléctricos encontrados al ajustar los resultados experimentales al circuito equivalente de

la figura 4.1.4. se recoge en la Tabla 4.4.3.I., donde también se muestran los errores por los que vienen afectados.

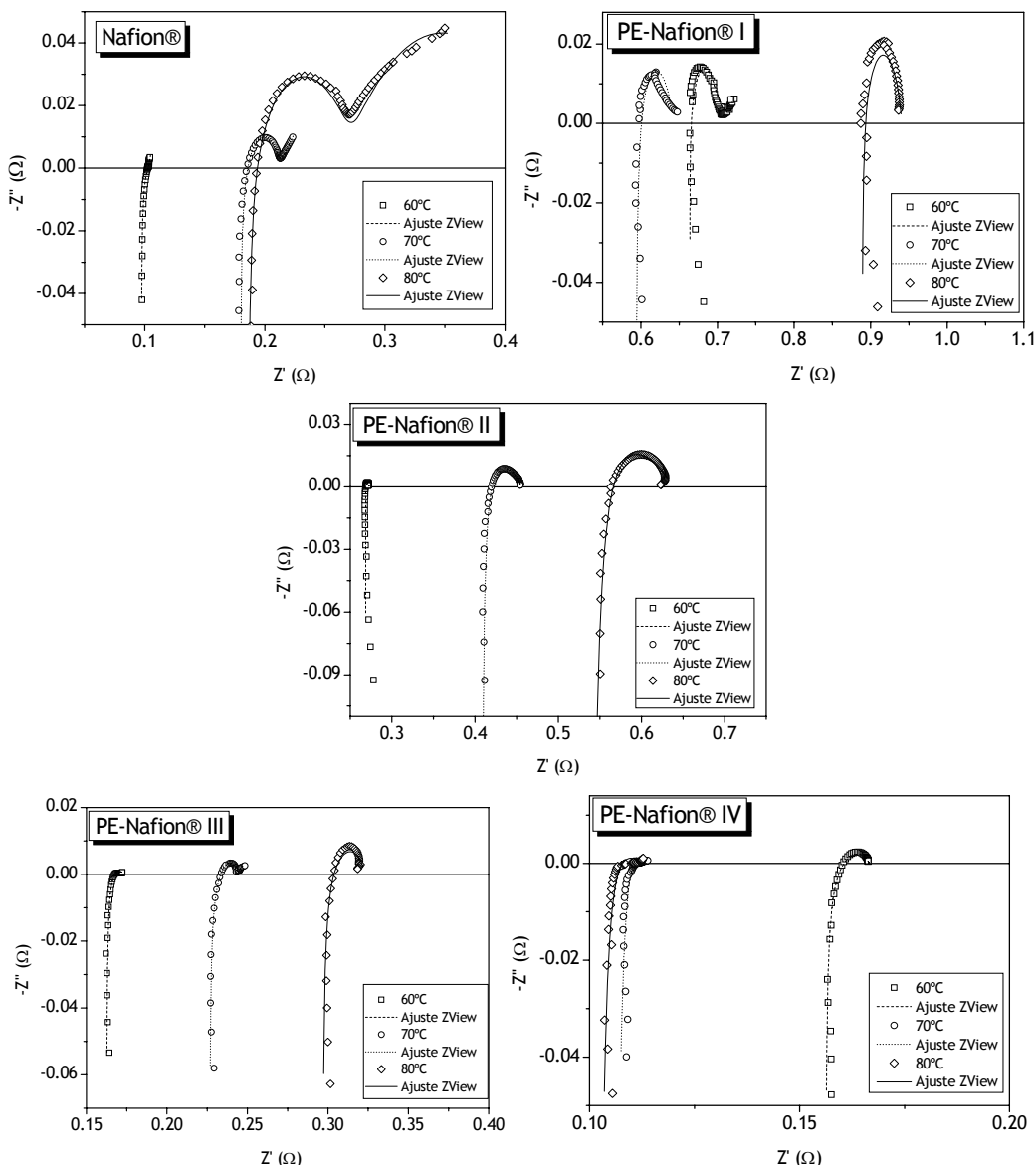


Figura 4.4.3.1. Diagramas de Nyquist Z obtenidos al aplicar EIS en modo simétrico con H_2 .

El ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente propuesto en ocasiones es complicado, debido a que intervienen hasta ocho parámetros. Esto hace que el error que afecta a los valores sea considerable, llegando a ser del 50% en algunos casos.

En este estudio nos hemos centrado en dos parámetros por considerar que son los más importantes desde el punto de vista de este trabajo; estos son R_1 y R_2 que, como ya se ha comentado, se relacionan con la resistencia del electrolito y la resistencia a la transferencia de carga, respectivamente.

TABLA 4.4.3.I. Resultados del ajuste al circuito equivalente para los espectros EIS registrados cuando la monocelda se alimenta con hidrógeno en ánodo y cátodo

		H ₂ /H ₂		
		60°C	70°C	80°C
Nafion®	L ₁	$2,36 \cdot 10^{-7} \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-7} \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$	$2,18 \cdot 10^{-7} \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$
	R ₁	$0,0971 \pm 0,0003$	$0,1773 \pm 0,0004$	$0,1849 \pm 0,0007$
	R ₂	$0,0062 \pm 0,0004$	$0,0347 \pm 0,0009$	$0,086 \pm 0,002$
	R ₃	--	--	$0,157 \pm 0,012$
	CPE ₁	$0,016 \pm 0,005$	$0,017 \pm 0,003$	$6,5 \cdot 10^{-3} \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$
	CPE ₂	56 ± 4	28 ± 2	$1,8 \pm 0,2$
	χ^2	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
PE-Nafion® I	L ₁	$3,2 \cdot 10^{-8} \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-8} \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8} \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$
	R ₁	$0,6636 \pm 0,0010$	$0,592 \pm 0,002$	$0,883 \pm 0,002$
	R ₂	$0,0038^*$	$0,050 \pm 0,004$	$0,059 \pm 0,004$
	CPE ₁	$0,014 \pm 0,007$	$0,020 \pm 0,010$	$6 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
	CPE ₂	$17,0 \pm 0,4$	--	--
	χ^2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
PE-Nafion® II	L ₁	$1,31 \cdot 10^{-7} \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$	$1,223 \cdot 10^{-7} \pm 0,008 \cdot 10^{-7}$	$1,065 \cdot 10^{-7} \pm 0,010 \cdot 10^{-7}$
	R ₁	$0,2686 \pm 0,0002$	$0,4048 \pm 0,0012$	$0,524 \pm 0,003$
	R ₂	$0,0039 \pm 0,0005$	$0,051 \pm 0,002$	$0,114 \pm 0,004$
	CPE ₁	$0,15 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$	$0,124 \pm 0,014$
	χ^2	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
PE-Nafion® III	L ₁	$9,92 \cdot 10^{-8} \pm 0,08 \cdot 10^{-8}$	$8,84 \cdot 10^{-8} \pm 0,05 \cdot 10^{-8}$	$7,66 \cdot 10^{-8} \pm 0,14 \cdot 10^{-8}$
	R ₁	$0,1604 \pm 0,0007$	$0,2262 \pm 0,0003$	$0,2969 \pm 0,0009$
	R ₂	$0,0114 \pm 0,0009$	$0,0170 \pm 0,0004$	$0,0242 \pm 0,0012$
	CPE ₁	$0,24 \pm 0,06$	$3,7 \cdot 10^{-3} \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3} \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$
	CPE ₂	--	99 ± 7	--
	χ^2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
PE-Nafion® IV	L ₁	$7,86 \cdot 10^{-8} \pm 0,04 \cdot 10^{-8}$	$8,75 \cdot 10^{-8} \pm 0,11 \cdot 10^{-8}$	$8,75 \cdot 10^{-8} \pm 0,10 \cdot 10^{-8}$
	R ₁	$0,1560 \pm 0,0002$	$0,101 \pm 0,006$	$0,1012 \pm 0,0013$
	R ₂	$0,0105 \pm 0,0002$	$0,012 \pm 0,006$	$0,0110 \pm 0,0014$
	CPE ₁	$0,015 \pm 0,003$	$1,4 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,2$
	CPE ₂	--	--	--
	χ^2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$

*Parámetro que se mantiene fijo para realizar el ajuste

La variación de R_1 y R_2 con la temperatura para cada membrana se representa en la figura 4.4.3.2. La resistencia R_1 generalmente muestra los valores más altos a 80 °C, excepto para la membrana PE-Nafion® IV, en la que se observa una disminución de 60 °C a 70 °C, manteniéndose al subir a 80 °C. Como ya se ha comentado, la variación de la resistencia del electrolito con la temperatura está sujeta a dos factores contrapuestos: disminución debida a que la temperatura favorece el movimiento de los protones y aumento debido a la deshidratación de la membrana por el efecto de la temperatura. Aunque ambos factores compiten, sin embargo, generalmente se observa un aumento de la resistencia del electrolito (R_1) con la temperatura lo cual indica que el factor deshidratación de la membrana predomina frente a la activación térmica de los protones. Este hecho condiciona y limita el funcionamiento de estas membranas a altas temperaturas.

Ya sabemos que la resistencia del electrolito influye en las pérdidas de potencial a densidades de corriente intermedias, observándose una caída más o menos brusca según sea su valor. Cuando se comparan las resistencias (R_1) de las distintas membranas, se puede ver cómo la membrana PE-Nafion® I, muestra un valor muy superior al resto que se podría relacionar con la caída más brusca de potencial para esta membrana observada en las curvas de polarización de la figura 4.4.2.13.

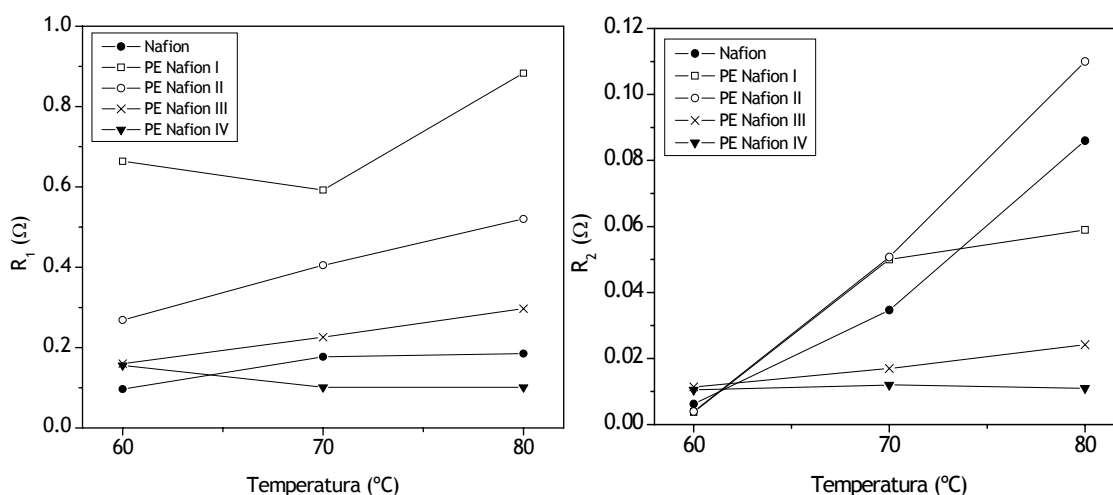


Figura 4.4.3.2. Variación de R_1 y R_2 con la temperatura para cada membrana. Monocelda alimentada con H_2 en ánodo y cátodo

Los valores encontrados para la resistencia a la transferencia de carga (R_2) generalmente son inferiores a los de R_1 y dan idea de la bondad del

contacto electrodo- electrolito. Al igual que en el caso de R_1 se observa una tendencia general de aumento con la temperatura, salvo para la membrana PE-Nafion® IV, que presenta un comportamiento bastante estable.

Modo simétrico con oxígeno

La figura 4.4.3.3. muestra los espectros EIS registrados cuando se alimenta la monocelda con oxígeno en ánodo y cátodo. En una primera

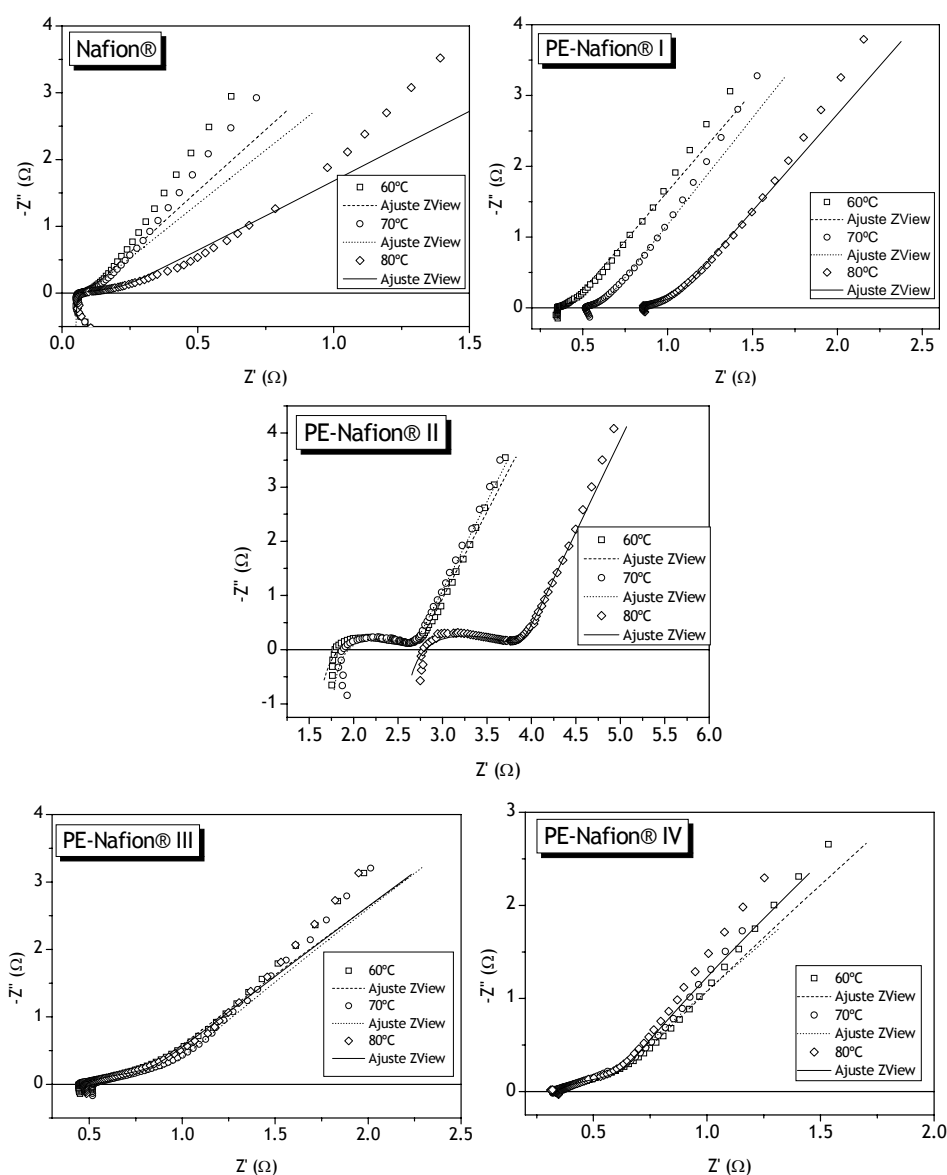


Figura 4.4.3.3. Diagramas de Nyquist Z obtenidos al aplicar EIS en modo simétrico con O_2 .

aproximación vemos que son muy distintos a los observados con hidrógeno. La diferencia más importante es la manifestación en todos los casos del

TABLA 4.4.3.II. Resultados del ajuste al circuito equivalente para los espectros EIS registrados cuando la monocelda se alimenta con oxígeno en ánodo y cátodo

		O ₂ /O ₂		
		60°C	70°C	80°C
Nafion®	L ₁	$1,92 \cdot 10^{-7} \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$	$1,92 \cdot 10^{-7} \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$	$2,02 \cdot 10^{-7} \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$
	R ₁	$0,0516 \pm 0,0011$	$0,051 \pm 0,002$	$0,041 \pm 0,006$
	R ₂	$0,045^*$	$0,052 \pm 0,007$	$0,17 \pm 0,03$
	CPE ₁	Q ₁	$0,012 \pm 0,003$	$0,03 \pm 0,02$
		n ₁	$0,74 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,07$
	CPE ₂	Q ₂	$0,065 \pm 0,002$	$0,07 \pm 0,02$
		n ₂	$0,845 \pm 0,005$	$0,67 \pm 0,02$
	χ^2	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
PE-Nafion® I	L ₁	$1,05 \cdot 10^{-7} \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-8} \pm 0,3 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8} \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$
	R ₁	$0,350 \pm 0,002$	$0,522 \pm 0,002$	$0,862 \pm 0,003$
	R ₂	$0,12 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,06$
	CPE ₁	Q ₁	$0,02 \pm 0,02$	$0,018 \pm 0,011$
		n ₁	$0,77 \pm 0,08$	$0,74 \pm 0,07$
	CPE ₂	Q ₂	$0,05 \pm 0,02$	$0,042 \pm 0,011$
		n ₂	$0,79 \pm 0,03$	$0,79 \pm 0,03$
	χ^2	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
PE-Nafion® II	L ₁	$1,20 \cdot 10^{-7} \pm 0,004 \cdot 10^{-7}$	$1,39 \cdot 10^{-7} \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-7} \pm 0,06 \cdot 10^{-7}$
	R ₁	$1,22 \pm 0,10$	$1,62 \pm 0,05$	$2,25 \pm 0,09$
	R ₂	$1,56 \pm 0,12$	$1,07 \pm 0,06$	$1,69 \pm 0,11$
	CPE ₁	Q ₁	$0,0043 \pm 0,0007$	$0,0029 \pm 0,0006$
		n ₁	$0,37 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,03$
	CPE ₂	Q ₂	$0,0574 \pm 0,0012$	$0,0492 \pm 0,0010$
		n ₂	$0,818 \pm 0,007$	$0,829 \pm 0,007$
	χ^2	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
PE-Nafion® III	L ₁	$1,20 \cdot 10^{-7} \pm 0,04 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-7} \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-7} \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$
	R ₁	$0,440 \pm 0,003$	$0,517 \pm 0,004$	$0,472 \pm 0,003$
	R ₂	$0,56 \pm 0,07$	$0,62 \pm 0,08$	$0,55 \pm 0,08$
	CPE ₁	Q ₁	$0,034 \pm 0,009$	$0,032 \pm 0,009$
		n ₁	$0,59 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,03$
	CPE ₂	Q ₂	$0,046 \pm 0,008$	$0,046 \pm 0,008$
		n ₂	$0,77 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,03$
	χ^2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
PE-Nafion® IV	L ₁	$7 \cdot 10^{-9} \pm 2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-8} \pm 0,3 \cdot 10^{-8}$
	R ₁	$0,329 \pm 0,002$	$0,318 \pm 0,002$	$0,332 \pm 0,003$
	R ₂	$0,52 \pm 0,06$	$0,48 \pm 0,09$	$0,50 \pm 0,10$
	CPE ₁	Q ₁	$0,045 \pm 0,009$	$0,05 \pm 0,02$
		n ₁	$0,63 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,04$
	CPE ₂	Q ₂	$0,045 \pm 0,007$	$0,048 \pm 0,012$
		n ₂	$0,81 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,05$
	χ^2	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

*Parámetro que se mantiene fijo para realizar el ajuste

fenómeno de la transferencia de materia a bajas frecuencias, caracterizado por el subcircuito 2. La transferencia de materia se manifiesta en el espectro por una recta que forma un ángulo variable con el eje Z' y que en ocasiones dificulta la observación del semicírculo, a frecuencias intermedias, del subcircuito 1.

En la Tabla 4.4.3.II. se recogen los valores encontrados al realizar el ajuste al circuito equivalente propuesto, así como los errores por los que vienen afectados que, como en el caso del hidrógeno, son en algunas ocasiones elevados.

Al igual que en el caso en que se alimenta la monocelda con hidrógeno, nos interesan los parámetros R_1 y R_2 , que se obtienen con oxígeno en ánodo y cátodo. La figura 4.4.3.4. muestra las resistencias, R_1 y R_2 , encontradas para cada membrana a las tres temperaturas de trabajo.

La resistencia R_1 cuando se alimenta la monocelda con oxígeno es generalmente superior a la encontrada en el caso del hidrógeno. Su variación con la temperatura es mínima, salvo para las membranas PE-Nafion® I y II, en las que se observa un aumento de la resistencia del electrolito al aumentar la temperatura y que, como ya se ha comentado, podría estar relacionado con problemas de deshidratación de la membrana. Los valores más bajos de R_1 se observan para la membrana Nafion®.

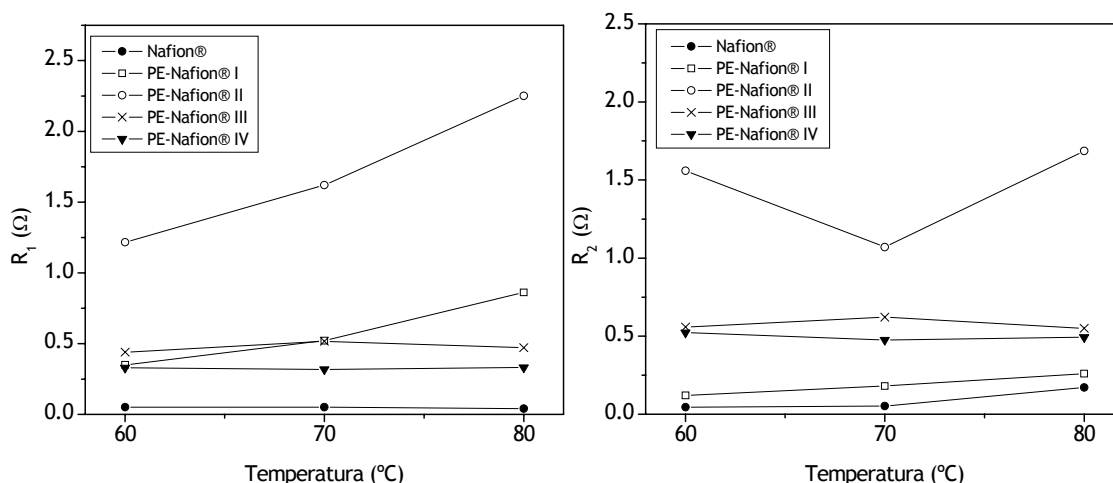


Figura 4.4.3.4. Variación de R_1 y R_2 con la temperatura para cada membrana. Monocelda alimentada con O_2 en ánodo y cátodo

Por lo que respecta a la resistencia de transferencia de carga (R_2), ésta es muy superior a la obtenida cuando la monocelda es alimentada con hidrógeno.

La resistencia R_2 está relacionada con los procesos de transferencia de carga que ocurren en los puntos triples donde confluyen electrodo- electrolito- gas. Es bien sabido que la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo de una PEMFC es mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno en el ánodo, y que esto hace que la cinética del cátodo sea de vital importancia para el funcionamiento de la pila de combustible. Esto estaría de acuerdo con los altos valores de resistencias a la transferencia de carga obtenidos, mucho mayores cuando se alimenta la monocelda con oxígeno.

4.5 Membranas electrolíticas de poro relleno PE-SHSBS

4.5.1. Caracterización eléctrica. Conductividad protónica

Cuando se aplica la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a las membranas de poro relleno PE-SHSBS con los electrodos en la misma cara de la membrana, según el esquema de la figura 4.3.2.1a., se obtienen los espectros en forma de diagramas Nyquist Z que se muestran en la figura 4.5.1.1.

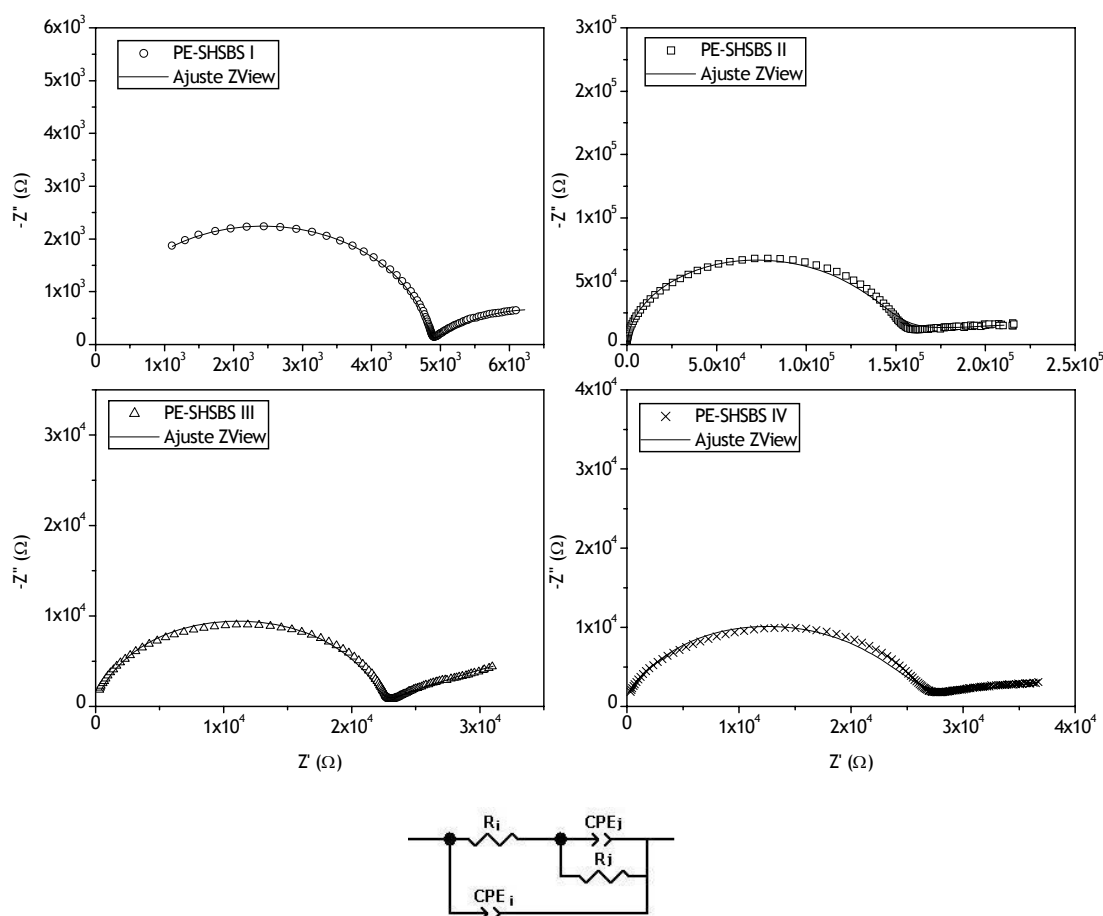


Figura 4.5.1.1. Diagrama Nyquist Z obtenido a 60°C a las 2 horas de hidratación cuando se aplica EIS con los electrodos en la misma cara de la membrana (arriba). Circuito equivalente al que se han ajustado los resultados experimentales (abajo)

Los resultados experimentales se han ajustado al circuito equivalente que se muestra en la parte inferior de la figura 4.5.1.1.; el resultado del ajuste se ha representado junto con los datos experimentales. Como ya se ha comentado en el apartado 4.4.1, se trata de un circuito complejo que podría estar relacionado con fenómenos de polarización en la interfase electrodo-membrana y con procesos de difusión de los protones a través del electrolito. Las

reacciones electroquímicas están impedidas en las condiciones que se realizan las medidas: atmósfera de nitrógeno y ausencia de platino. La contribución de los elementos conductores eléctricos, en forma de inductancia, que se manifiesta cuando los electrodos se colocan en caras opuestas de la membrana, no se observa en este caso ya que queda totalmente enmascarada por la alta resistencia asociada a los fenómenos de polarización y a los procesos de difusión.

Los valores de los parámetros eléctricos del circuito, encontrados en el ajuste, se presentan en la Tabla 4.5.1.I. La resistencia R_i se asocia con el movimiento de los protones en el electrolito y presenta un valor del orden de 10^3 - $10^4 \Omega$. A partir de ella y considerando el factor de forma de la muestra se puede calcular la conductividad ($S\ cm^{-1}$) a partir de la expresión /4.3.2.1/. Los valores encontrados se recogen en la Tabla 4.5.1.II. (σ_{EIS}). La pseudocapacidad Q_i , con un valor del parámetro n muy cercano a la unidad, presenta un valor del orden de 10^{-11} F; generalmente se asocia con fenómenos de polarización de borde de grano cuando se trata de materiales policristalinos, pero en el caso que nos ocupa podría relacionarse con fenómenos de polarización entre los *clusters* cuando los protones se mueven en el electrolito S-HSBS, de igual manera que ya vimos en el caso de Nafion®. El valor de la pseudocapacidad Q_j , del orden de 10^{-6} - 10^{-5} F, se relaciona generalmente con fenómenos de polarización en la interfase electrodo- membrana; análogamente, R_j puede asociarse con la resistencia de la interfase electrodo-membrana.

TABLA 4.5.1.I. Parámetros eléctricos encontrados al ajustar los resultados experimentales al circuito equivalente de la figura 4.5.1.1.

Membrana	$R_i (\Omega)$	CPE _i		$R_j (\Omega)$	CPE _j	
		Q_i (F)	n_i		Q_j (F)	n_j
PE-SHSBS I	4837	$1,5 \cdot 10^{-11}$	0,95	3083	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,52
PE-SHSBS II	21503	$1,1 \cdot 10^{-11}$	0,98	$6,2 \cdot 10^{12}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,05
PE-SHSBS III	21913	$5,1 \cdot 10^{-11}$	0,90	53236	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,35
PE-SHSBS IV	17389	$6,4 \cdot 10^{-11}$	0,89	$1,0 \cdot 10^{11}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,10

TABLA 4.5.1.II. Conductividad medida longitudinalmente mediante EIS a las dos horas de hidratación a 60°C

Membrana	PE-SHSBS I	PE-SHSBS II	PE-SHSBS III	PE-SHSBS IV
$\sigma_{\text{EIS}} (\text{S cm}^{-1})$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$

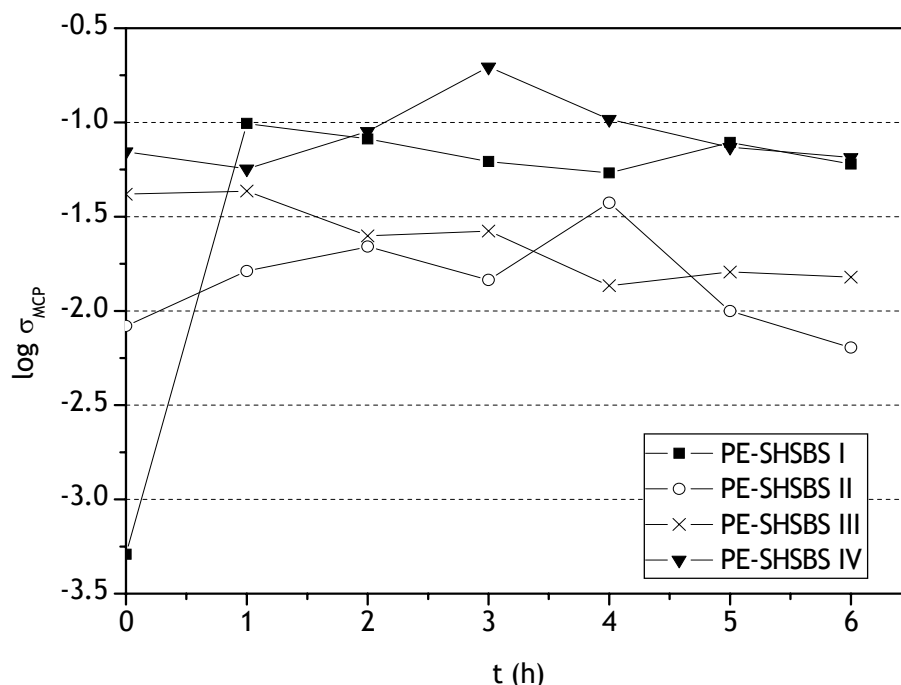


Figura 4.5.1.2. Logaritmo de la conductividad MCP para cada membrana frente al tiempo de hidratación a 60°C

El logaritmo de la conductividad medida según el método de las cuatro puntas (σ_{MCP}) en función del tiempo de hidratación se representa en la figura 4.5.1.2. Se obtienen conductividades del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, del mismo orden a los encontrados mediante EIS.

4.5.2. Comportamiento en monocelda. Curvas de polarización y potencia

Membrana S-HSBS

Antes de analizar el comportamiento en monocelda de las membranas de poro relleno PE-SHSBS se ha realizado el estudio de la membrana S-HSBS sin matriz microporosa. Los parámetros experimentales que van siendo modificados durante los ensayos han sido los mismos que para las membranas PE-Nafion®, 1 y 2 bar de presión y tres temperaturas de monocelda: 60, 70 y 80 °C, lo que nos permite conocer el efecto que ejercen presión y temperatura sobre el

funcionamiento de la monocelda. La figura 4.5.2.1. muestra las curvas de polarización y potencia registradas en cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Efecto de la temperatura

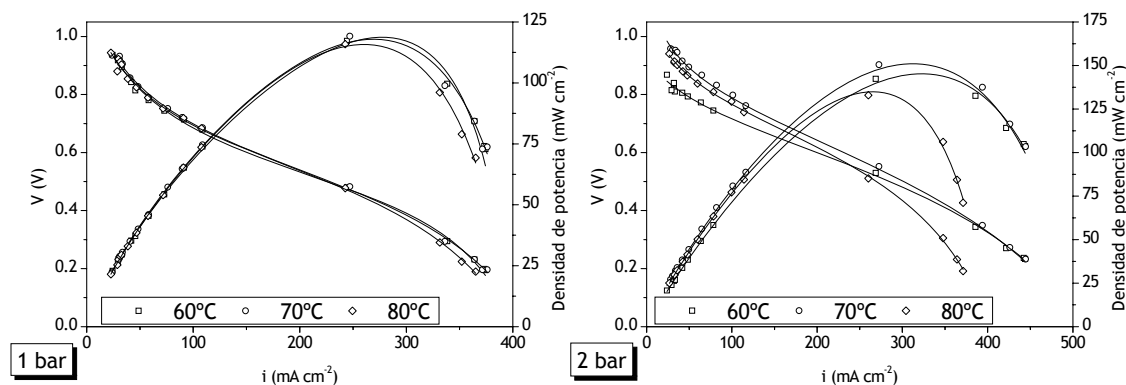


Figura 4.5.2.1. Curvas de polarización y potencia obtenidas para la membrana S-HSBS

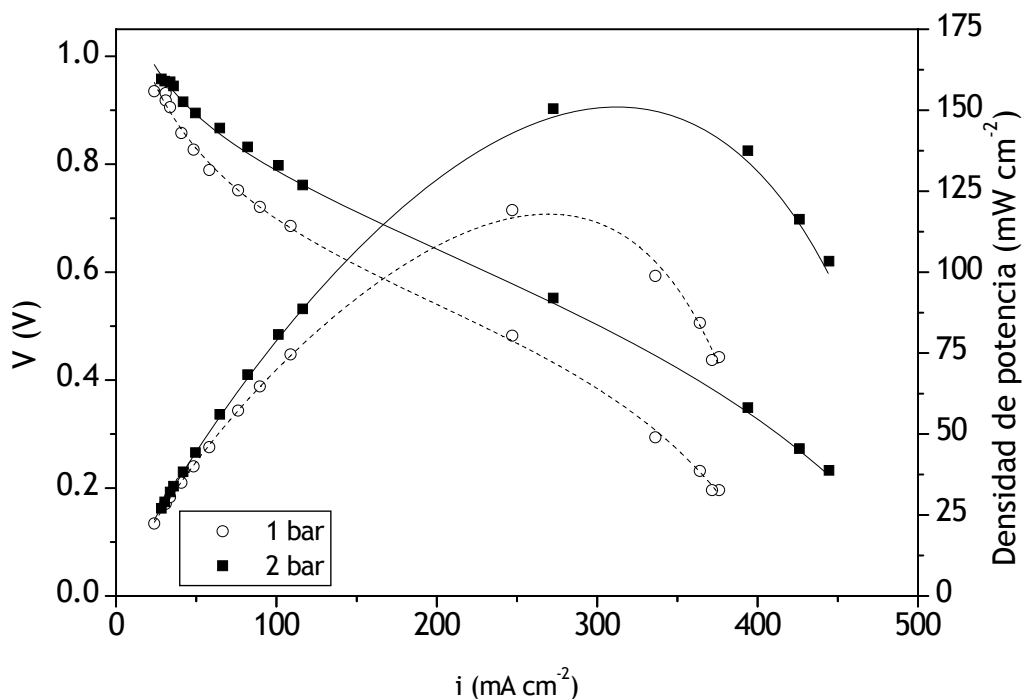


Figura 4.5.2.2. Curvas de polarización y potencia de la membrana S-HSBS a 70°C, 1 y 2 bar

El efecto de la temperatura es diferente según la presión de trabajo. A 1 bar la variación de las curvas de polarización con la temperatura es mínima. Sin embargo a 2 bar, las pérdidas por activación disminuyen al aumentar la temperatura y las pérdidas óhmicas se comportan de manera opuesta, es

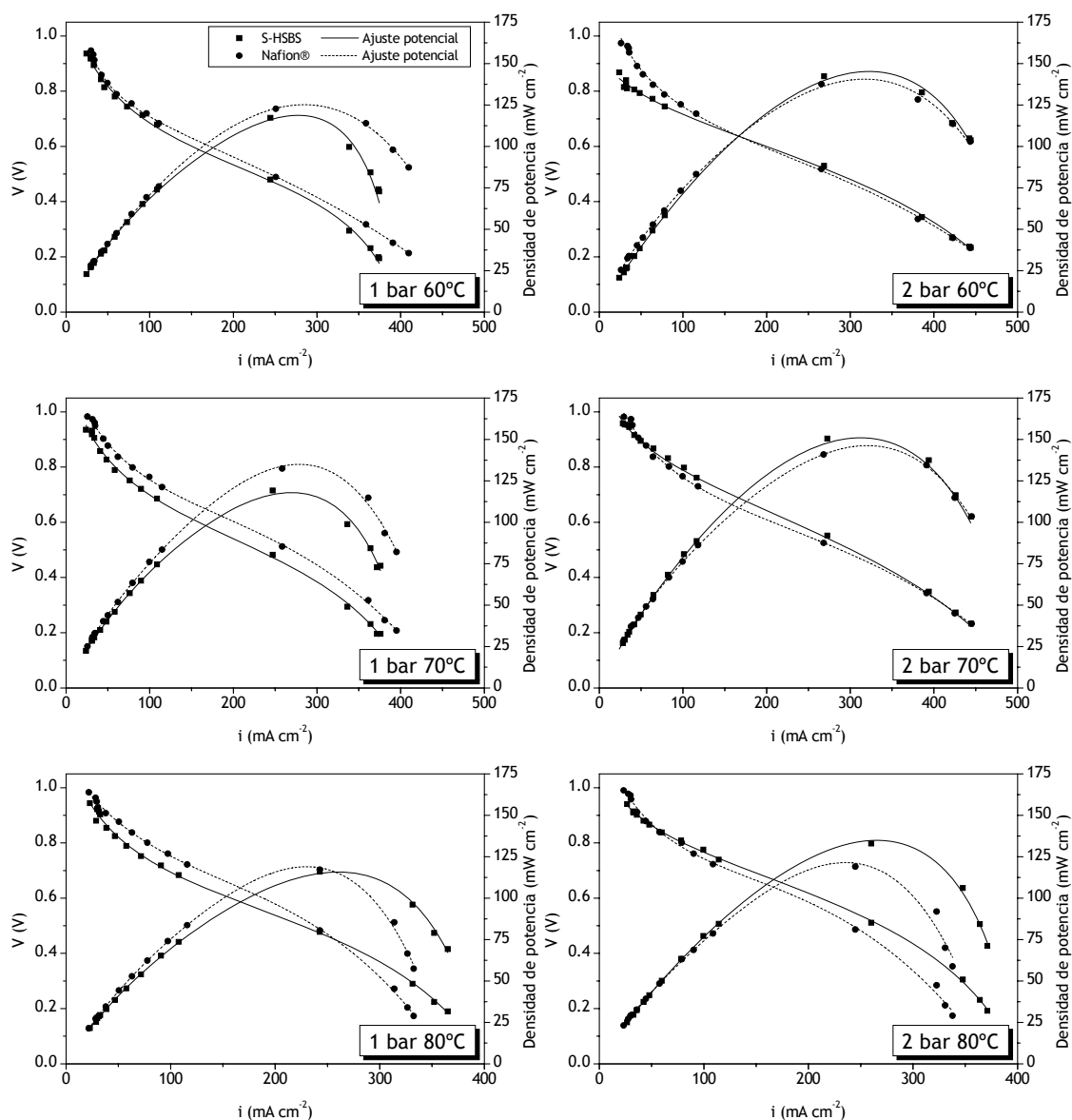


Figura 4.5.2.3. Curvas de polarización y potencia obtenidas para Nafion® y la membrana S-HSBS a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.5.2.1. Densidad de potencia máxima alcanzada para cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
S-HSBS	118,7 (278,1)	117,9 (269,7)	115,8 (259,5)	145,3 (323,8)	151,0 (311,5)	134,9 (264,8)
Nafion®	125,2 (287,4)	135,0 (276,1)	119,0 (232,4)	140,6 (316,2)	146,3 (318,3)	121,5 (236,6)

decir, se hacen mucho más acusadas a 80 °C, obteniéndose una densidad de potencia máxima inferior a dicha temperatura.

Efecto de la presión

La figura 4.5.2.2. muestra el comportamiento de la monocelda a 70 °C y a las dos presiones estudiadas. Puede verse cómo tanto las pérdidas por activación, como las pérdidas óhmicas y por transporte de materia se hacen menores a 2 bar. Al aumentar la presión, hay un mayor número de puntos triples donde se puede producir la reacción electroquímica y al haber mayor concentración de reactivos, la densidad de corriente límite que se puede alcanzar es mayor.

Comparación con Nafion®

La figura 4.5.2.3. muestra la comparación de la membrana S-HSBS con Nafion® en todas las condiciones experimentales estudiadas. La Tabla 4.5.2.1. recoge los valores de densidad de potencia máxima alcanzada para cada membrana, también para todas las condiciones de ensayo.

Comenzando por las medidas realizadas a 1 bar de presión, a 60 y 70 °C se observa un comportamiento ligeramente mejor para Nafion® que para S-HSBS; en cambio a 80 °C, S-HSBS mejora sus prestaciones, igualándose con Nafion® en cuanto a densidad de potencia máxima. Incluso, dichas prestaciones mejoran respecto a Nafion® si se considera la densidad de corriente límite obtenida, más alta en el caso de S-HSBS y con pérdidas por transporte de materia inferiores.

A 2 bar, S-HSBS muestra un comportamiento similar a Nafion® a 60 y 70 °C, obteniéndose para las dos membranas densidades de potencia máximas similares. A 80 °C, el comportamiento de S-HSBS mejora respecto a la membrana comercial, mostrando pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de materia menores que Nafion®.

A la vista de estos resultados puede decirse que el copolímero HSBS sulfonado homogéneamente, tal como se ha descrito en el Capítulo 2 de esta memoria, es capaz de funcionar como membrana intercambiadora de protones en PEMFC, tal y como ya se vio a partir de las propiedades estudiadas en el citado capítulo, mostrando además un mejor comportamiento en monocelda al

aumentar la temperatura respecto a la membrana comercial, como queda demostrado con los resultados experimentales expuestos.

Membrana PE-SHSBS I

Efecto de la temperatura

Se ha estudiado el comportamiento en monocelda de la membrana PE-SHSBS I; las curvas de polarización y potencia registradas se muestran en la figura 4.5.2.4.

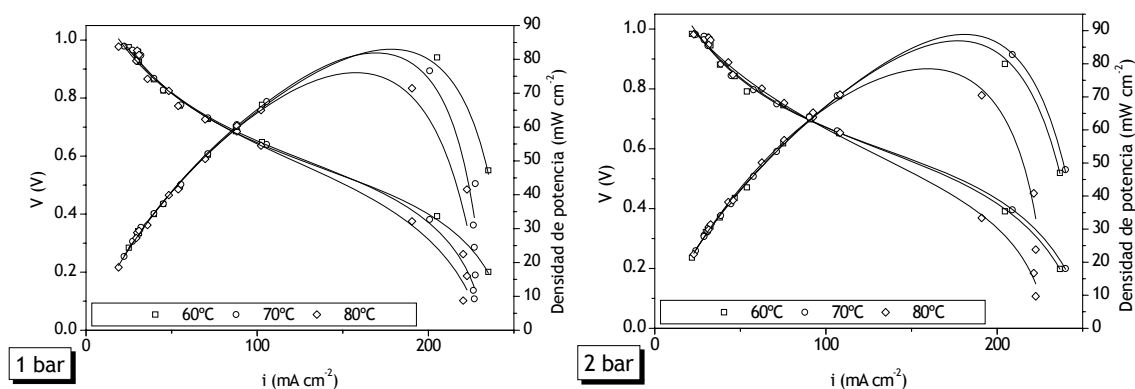


Figura 4.5.2.4. Curvas de polarización y potencia obtenidas con la membrana PE-SHSBS I

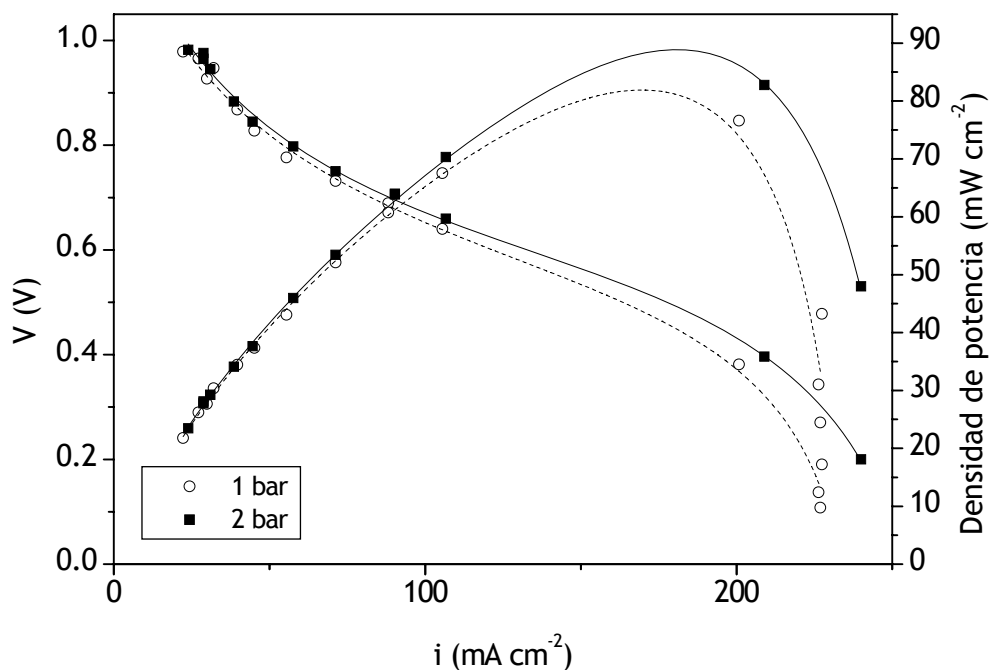


Figura 4.5.2.5. Curvas de polarización y potencia de la membrana PE-SHSBS I a 70°C 1 y 2 bar

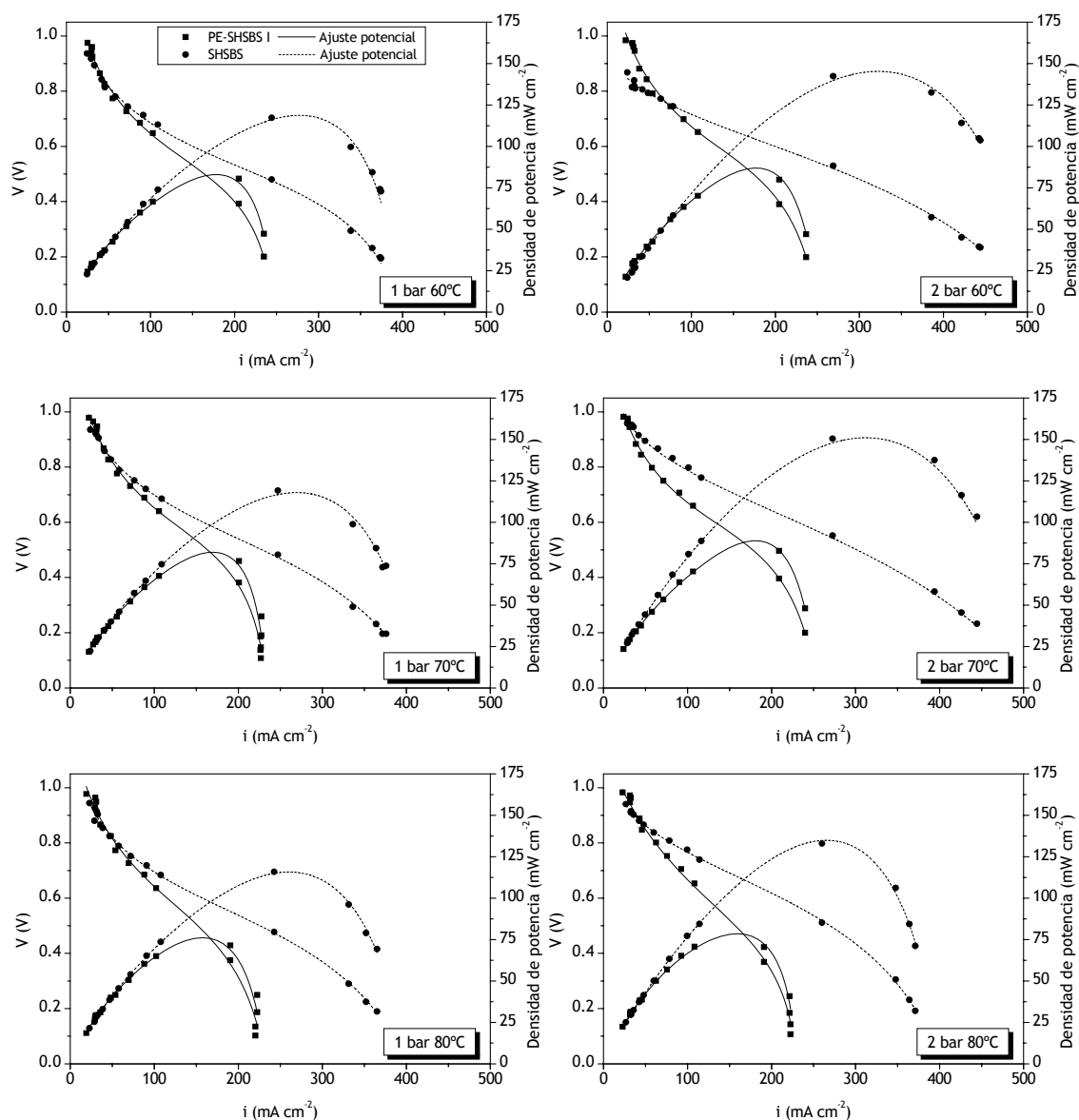


Figura 4.5.2.6. Curvas de polarización y potencia obtenidas para S-HSBS y la membrana de poro relleno PE-SHSBS I a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.5.2.II. Densidad de potencia máxima que se alcanza para cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
PE-SHSBS I	83,0 (178,7)	81,9 (169,2)	76,1 (157,0)	87,0 (177,5)	88,9 (180,5)	78,5 (159,5)
S-HSBS	118,7 (278,1)	117,9 (269,7)	115,8 (259,5)	145,3 (323,8)	151,0 (311,5)	134,9 (264,8)

Al aumentar la temperatura hasta 80 °C, tanto a 1 como a 2 bar, las pérdidas óhmicas y por transporte de materia son más notables debido a problemas de deshidratación, alcanzándose densidades de potencia menores a esta temperatura.

Efecto de la presión

La figura 4.5.2.5. muestra el comportamiento de la monocelda a 70 °C y a las dos presiones estudiadas. Puede verse cómo, al igual que ocurría con la membrana S-HSBS, las pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de materia son menores a 2 bar. La densidad de potencia máxima alcanzada a 1 bar es ligeramente inferior a causa de las pérdidas de potencial más acusadas a esta presión.

Comparación con S-HSBS

Con objeto de estudiar el efecto que ejerce la introducción del copolímero sulfonado S-HSBS en el interior de la matriz inerte de PE, se han comparado las curvas de polarización y potencia obtenidas en cada caso, se muestran en la figura 4.5.2.6. La Tabla 4.5.2.II. recoge los valores de densidad de potencia máxima alcanzada para cada membrana en las condiciones experimentales estudiadas.

Al observar las curvas de polarización salta a la vista el peor comportamiento de la membrana PE-SHSBS I respecto al copolímero S-HSBS para todas las condiciones experimentales. Así, dicha membrana presenta caídas de potencial mucho más bruscas a bajas densidades de corriente, debidas a las pérdidas por activación; se observan asimismo pérdidas óhmicas considerables así como pérdidas por transporte de materia que se manifiestan a densidades de corriente muy bajas, alrededor de 250 mA cm⁻².

Estos resultados indican un comportamiento muy pobre de la membrana de poro relleno PE-SHSBS I para su aplicación como membrana intercambiadora de protones en PEMFC debido a que el recubrimiento del electrolito S-HSBS en la matriz de PE sin tratamiento de plasma es muy malo tal y como ya se vio en apartados anteriores.

Las densidades de potencia máximas alcanzadas son en todos los casos del orden de 80 mW cm^{-2} , muy inferiores a las obtenidas con S-HSBS ($115\text{-}150 \text{ mW cm}^{-2}$) y con Nafion® ($119\text{-}146 \text{ mW cm}^{-2}$).

Membrana PE-SHSBS II

Efecto de la temperatura

El análisis en monocelda de la membrana PE-SHSBS II se ha realizado empleando las mismas condiciones experimentales que en los casos anteriores. La figura 4.5.2.7. muestra el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de la monocelda a 1 y 2 bar de presión.

A 1 bar se observa que la temperatura produce un efecto catastrófico en el funcionamiento de la monocelda. Las pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de materia se hacen progresivamente mayores al aumentar la temperatura, obteniéndose a 80°C un comportamiento pésimo.

A 2 bar el efecto de la temperatura no es tan acusado, observándose incluso una mejora en el comportamiento a 70 y 80°C . En cualquier caso, las densidades de potencia que se registran son bajas, no superándose los 50 mW cm^{-2} . Las densidades de corriente límite registradas son asimismo bajas, no se llega a alcanzar en ningún momento los 150 mA cm^{-2} .

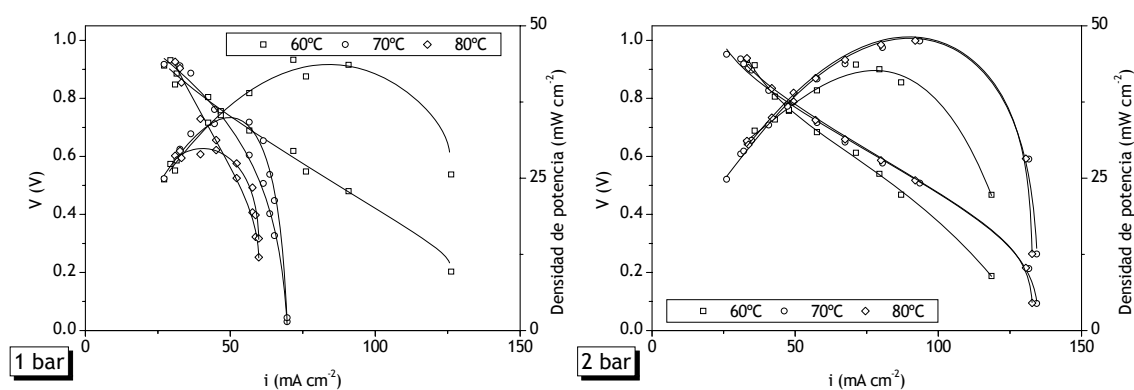


Figura 4.5.2.7. Curvas de polarización y potencia obtenidas para la membrana PE-SHSBS II

Efecto de la presión

La figura 4.5.2.8. nos permite estudiar el comportamiento de la monocelda a las dos presiones experimentales. Al igual que ocurría en los casos anteriormente

comentados, las pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de materia se hacen menores a 2 bar. En esta membrana el comportamiento a 1 bar es francamente malo, viéndose ligeramente mejorado al aumentar la presión.

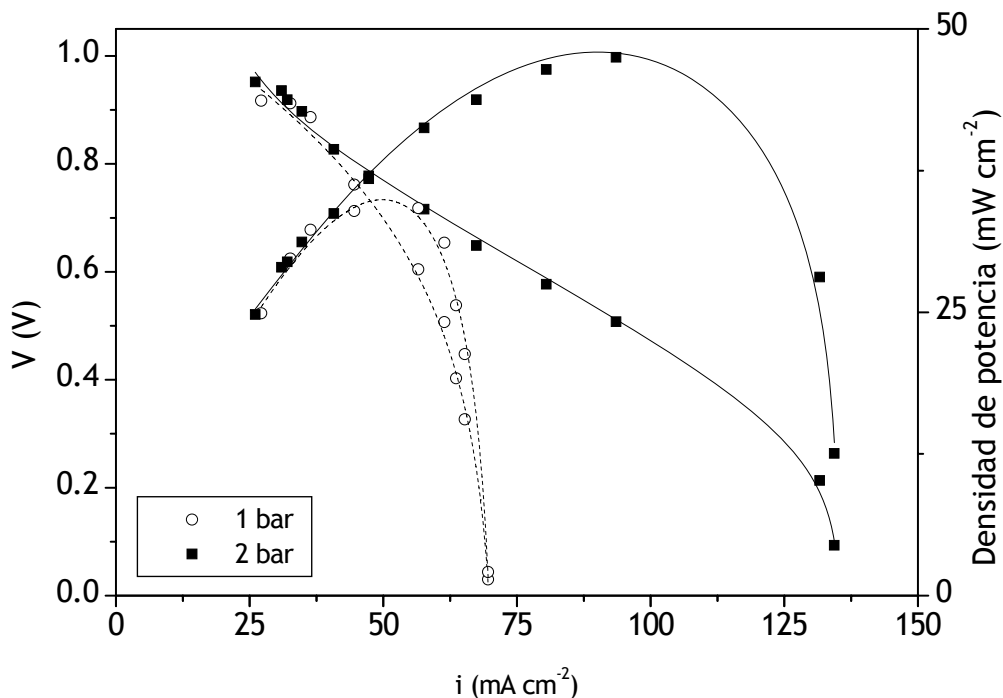


Figura 4.5.2.8. Curvas de polarización y potencia de la membrana PE-SHSBS II a 70°C 1 y 2 bar

Comparación con S-HSBS

Se ha comparado el comportamiento de la membrana PE-SHSBS II y S-HSBS, de la misma forma que se hizo con la membrana PE-SHSBS I. Las curvas de polarización y potencia se representan en la figura 4.5.2.9. y la Tabla 4.5.2.III. recoge los valores de densidad de potencia máxima alcanzados para ambas membranas en cada condición experimental.

Al igual que ocurría con PE-SHSBS I, la membrana de poro relleno PE-SHSBS II muestra un comportamiento en monocelda sensiblemente inferior al de S-HSBS. Parece que la matriz de PE limita en gran medida la capacidad intercambiadora de protones del electrolito, aunque en este caso haya sido previamente tratada con plasma (ECR y Ar como gas de descarga). Las densidades de potencia no superan en ningún caso los 50 mW cm^{-2} , valores

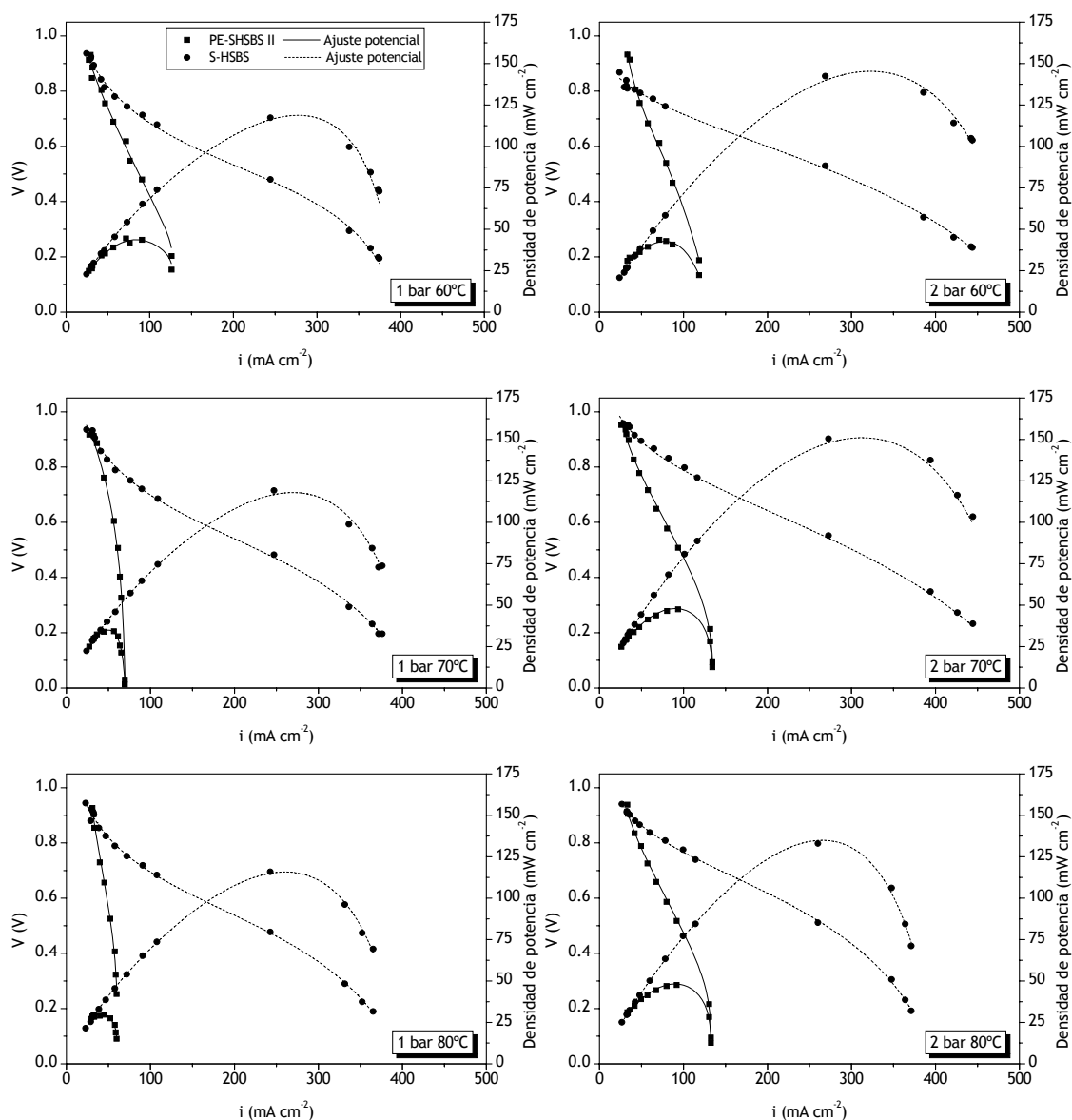


Figura 4.5.2.9. Curvas de polarización y potencia obtenidas para S-HSBS y la membrana de poro relleno PE-SHSBS II a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.5.2.III. Densidad de potencia máxima que se alcanza para cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
PE-SHSBS II	43,7 (84,2)	34,9 (49,9)	29,9 (40,5)	42,7 (77,9)	48,0 (90,0)	48,2 (90,0)
S-HSBS	118,7 (278,1)	117,9 (269,7)	115,8 (259,5)	145,3 (323,8)	151,0 (311,5)	134,9 (264,8)

mucho menores a los alcanzados cuando el copolímero S-HSBS actúa de intercambiador de protones en la monocelda.

Membrana PE-SHSBS III

Efecto de la temperatura

El comportamiento en monocelda de la membrana PE-SHSBS III se ha estudiado de la misma forma que en los casos anteriores. En la figura 4.5.2.10. se muestran las curvas de polarización y potencia obtenidas para esta membrana.

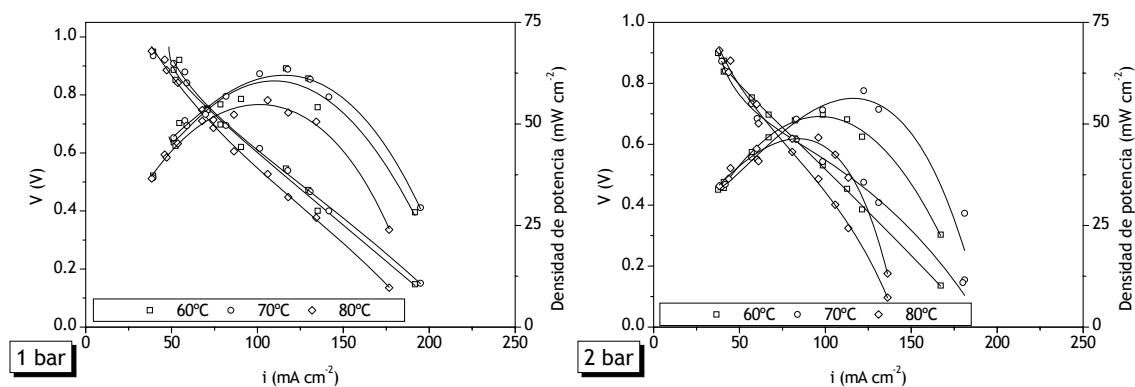


Figura 4.5.2.10. Curvas de polarización y potencia obtenidas para la membrana PE-SHSBS III.

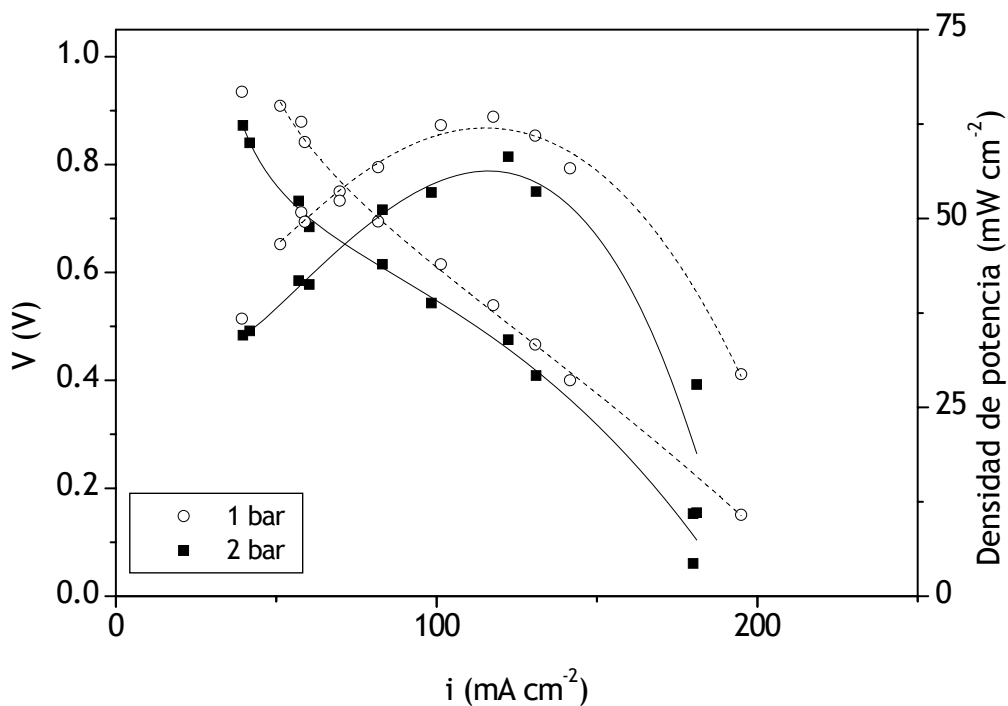


Figura 4.5.2.11. Curvas de polarización y potencia de la membrana PE-SHSBS III a 70°C 1 y 2 bar

Puede verse que a 80 °C, empeora el comportamiento a las dos presiones estudiadas, siendo el efecto más brusco a 2 bar. La densidad de potencia máxima alcanzada en el caso más favorable (70°C, 1 bar) se sitúa en el entorno de 60 mW cm⁻².

Efecto de la presión

La figura 4.5.2.11. muestra el comportamiento de la monocelda a 70 °C y a las dos presiones experimentales. A diferencia del resto de los casos estudiados hasta el momento, el comportamiento de la monocelda empeora ligeramente a 2 bar. Se observan pérdidas por activación y por transporte de materia superiores a 2 bar, resultando una densidad de potencia máxima menor a dicha presión.

Comparación con S-HSBS

Nuevamente se compara el comportamiento de la membrana PE-SHSBS III con S-HSBS, de la misma forma que ya se hizo para PE-SHSBS I y II. Las curvas de polarización y potencia se representan en la figura 4.5.2.12. y la Tabla 4.5.2.IV. recoge los valores de densidad de potencia máxima alcanzados a cada condición experimental para las dos membranas.

De la misma forma que en los casos anteriores, la membrana de poro relleno PE-SHSBS III presenta un comportamiento marcadamente inferior a la membrana S-HSBS.

La membrana PE-SHSBS III ha sido preparada, como se especifica en el Capítulo 3, a partir de una matriz microporosa de PE previamente tratada con plasma ECR y SF₆ como gas de descarga. Los resultados obtenidos en monocelda hacen pensar que la interconexión del copolímero S-HSBS a través de la membrana de poro relleno es escasa, lo cual se traduce en un comportamiento en monocelda inferior respecto al electrolito S-HSBS.

Los valores de densidad máxima de potencia, que se alcanzan con la membrana PE-SHSBS III, oscilan entre 46 y 62 mW cm⁻², mientras que S-HSBS ofrece hasta 151 mW cm⁻².

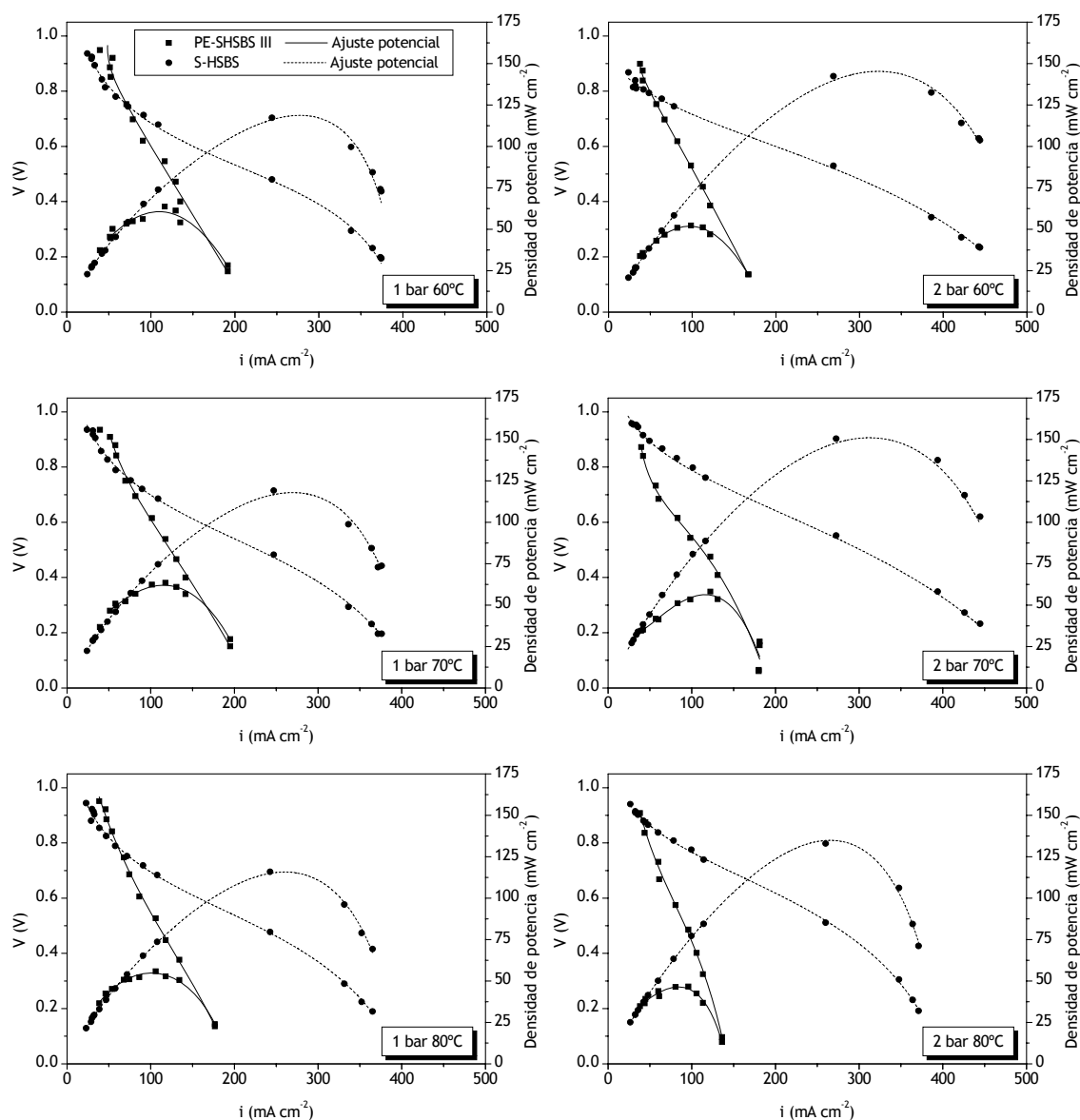


Figura 4.5.2.12. Curvas de polarización y potencia obtenidas para S-HSBS y la membrana de poro relleno PE-SHSBS III a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.5.2.IV. Densidad de potencia máxima que se alcanza para cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
PE-SHSBS III	60,6 (110,0)	62,0 (114,9)	54,8 (101,5)	51,8 (96,7)	56,3 (116,5)	46,4 (84,4)
S-HSBS	118,7 (278,1)	117,9 (269,7)	115,8 (259,5)	145,3 (323,8)	151,0 (311,5)	134,9 (264,8)

Membrana PE-SHSBS IV*Efecto de la temperatura*

El efecto que tiene la temperatura sobre el comportamiento de la membrana PE-SHSBS IV en monocelda puede estudiarse a partir de la figura 4.5.2.13.

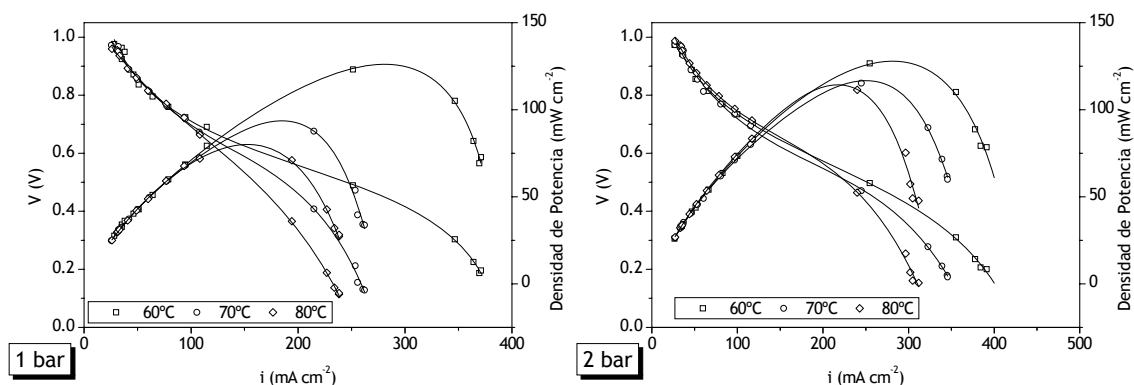


Figura 4.5.2.13. Curvas de polarización y potencia obtenidas con la membrana PE-SHSBS IV

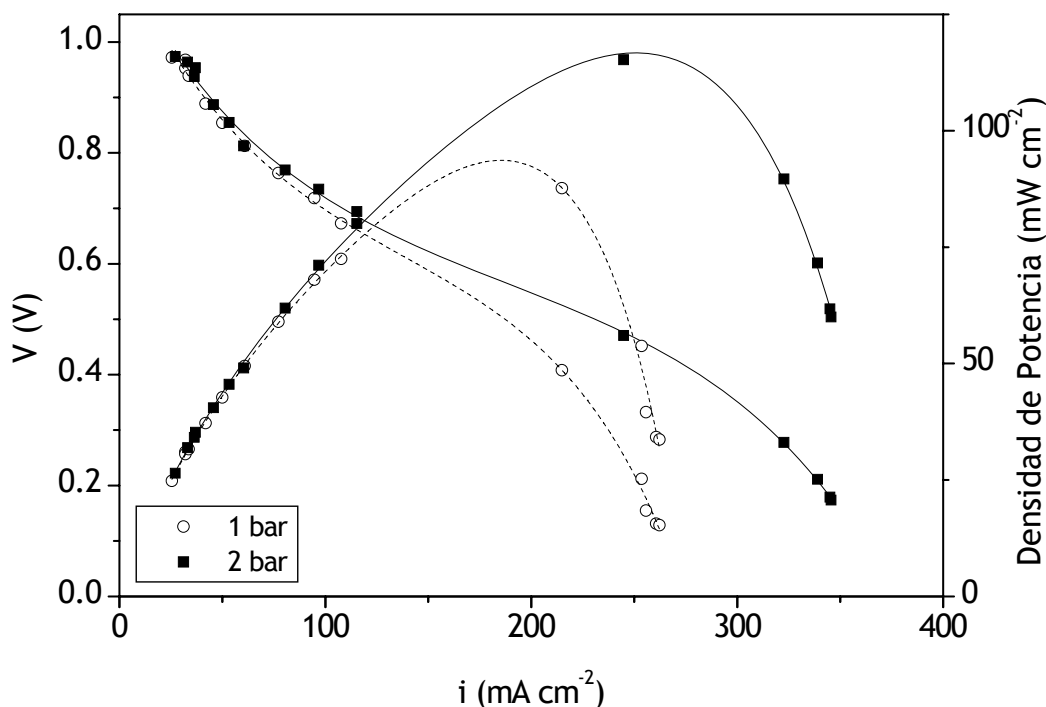


Figura 4.5.2.14. Curvas de polarización y potencia de la membrana PE-SHSBS IV a 70°C 1 y 2 bar

Conforme aumenta la temperatura el comportamiento de la membrana empeora progresivamente a las dos presiones experimentales. A 1 bar las pérdidas óhmicas, a densidades de corriente intermedias, aumentan

considerablemente al pasar de 60 a 70 y 80 °C, alcanzándose densidades de corriente límite sensiblemente menores a las temperaturas más altas ($\approx 250 \text{ mA cm}^{-2}$). A su vez, la densidad de potencia máxima alcanzada también disminuye con la temperatura de 126 a 94 mW cm^{-2} al pasar de 60 a 70 °C, hasta alcanzar 80 mW cm^{-2} a 80 °C. Por tanto, en este caso se puede decir que los procesos de deshidratación de la membrana al aumentar la temperatura son los principales responsables de este mal comportamiento.

A 2 bar, el comportamiento es paralelo al comentado a 1 bar, si bien menos acusado, ya que la potencia máxima alcanzada disminuye de 128 a 117 mW cm^{-2} de 60 a 70 °C, y finalmente a 80 °C se alcanza 114 mW cm^{-2} .

Efecto de la presión

La figura 4.5.2.14. muestra el comportamiento de la monocelda a 70 °C y a las dos presiones estudiadas. Como en la mayoría de los casos estudiados, el comportamiento de la monocelda mejora cuando se trabaja a 2 bar. Las pérdidas óhmicas son inferiores a 2 bar, registrándose la densidad de potencia máxima superior así como también densidades de corriente límite más altas ($\approx 350 \text{ mA cm}^{-2}$).

Comparación con S-HSBS

La figura 4.5.2.15. muestra la comparación de las membranas PE-SHSBS IV y S-HSBS. En la Tabla 4.5.2.V. se recogen las densidades de potencia máximas alcanzadas con las dos membranas en las condiciones experimentales estudiadas.

La membrana de poro relleno PE-SHSBS IV muestra un comportamiento que puede ser comparable al de S-HSBS. Así, a 60 °C y 1 bar de presión esta membrana alcanza una densidad de potencia máxima ligeramente superior a la de S-HSBS mientras que a 2 bar su comportamiento empeora debido a la caída óhmica más pronunciada que presenta.

Como ya se ha comentado, al subir la temperatura, la membrana PE-SHSBS IV pierde prestaciones y presenta un comportamiento inferior a S-HSBS debido a problemas de deshidratación.

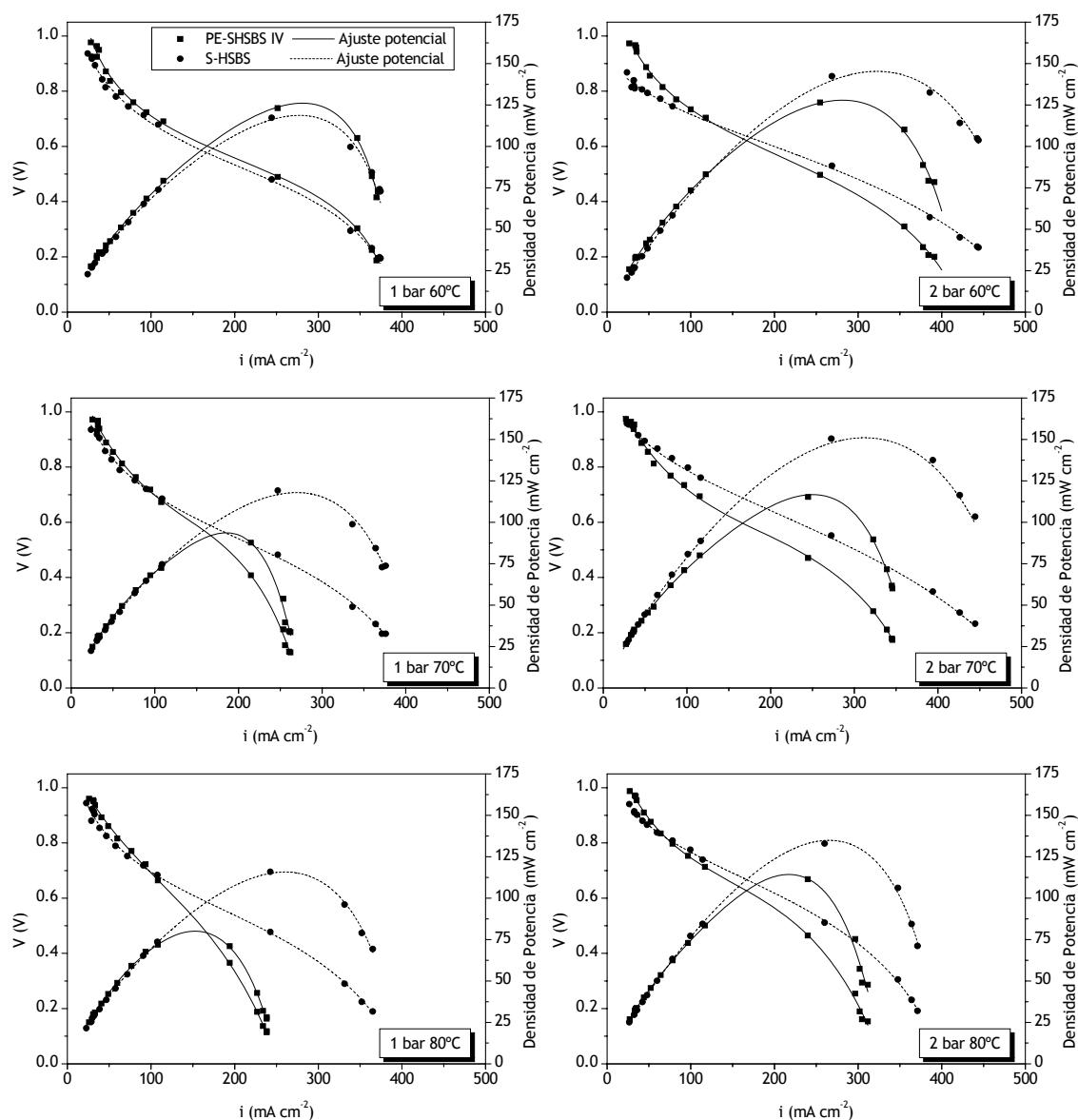


Figura 4.5.2.15. Curvas de polarización y potencia obtenidas para S-HSBS y la membrana de poro relleno PE-SHSBS IV a 60, 70 y 80°C a 1 y 2 bar.

TABLA 4.5.2.V. Densidad de potencia máxima que se alcanza para cada membrana a cada temperatura y presión. Entre paréntesis se indica la densidad de corriente a la que se alcanza.

	Densidad de potencia máxima (mW cm^{-2}) (Densidad de corriente) (mA cm^{-2})					
	1 bar			2 bar		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
PE-SHSBS IV	126,1 (281,4)	93,6 (186,0)	80,0 (152,9)	127,9 (280,2)	116,7 (251,5)	114,3 (218,2)
S-HSBS	118,7 (278,1)	117,9 (269,7)	115,8 (259,5)	145,3 (323,8)	151,0 (311,5)	134,9 (264,8)

Comparación de las membranas de poro relleno PE-SHSBS

Finalmente, resulta interesante comparar las curvas de polarización de las distintas membranas PE-SHSBS y S-HSBS en un mismo gráfico como el que se muestra en la figura 4.5.2.16., del cual se pueden extraer diversas conclusiones tal y como ya se hizo para las membranas de poro relleno PE-Nafion®.

En primer lugar, se puede afirmar que la introducción del electrolito S-HSBS en la matriz de PE da lugar a una pérdida de prestaciones respecto a la membrana S-HSBS. Así, las membranas de poro relleno PE-SHSBS presentan mayores pérdidas por activación, mayores pérdidas óhmicas y mayores pérdidas por transporte de materia que S-HSBS. Su capacidad de intercambio iónico es inferior a la del electrolito puro debido a que PE no participa en el transporte de los protones.

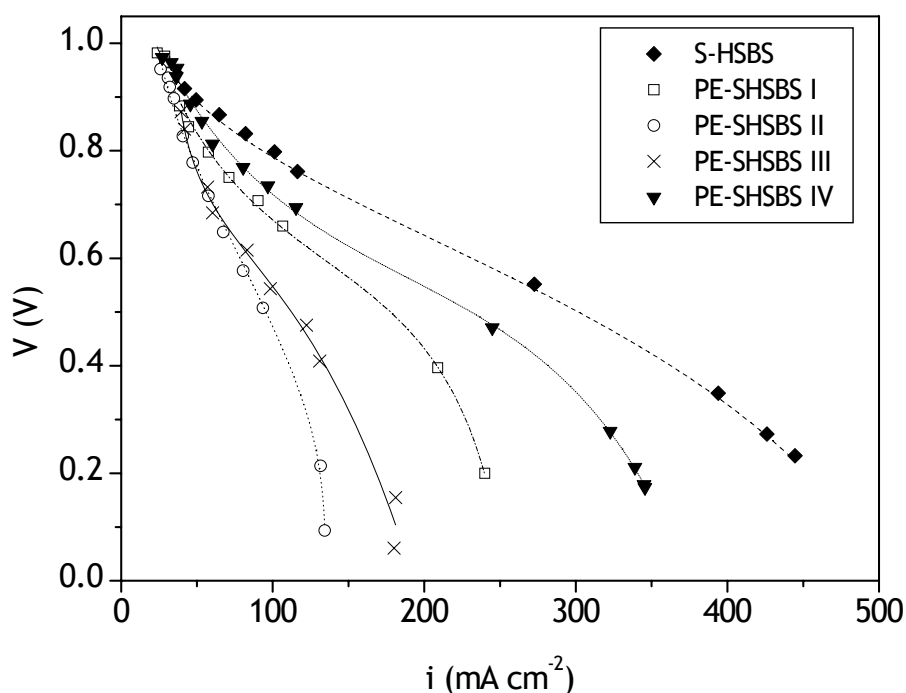


Figura 4.5.2.16. Curvas de polarización obtenidas para S-HSBS y las membranas de poro relleno PE-SHSBS a 70 °C y 2 bar.

En segundo lugar, se puede decir que la aplicación de un tratamiento de plasma a la matriz de PE, previo a la preparación de la membrana de poro relleno, influye en las propiedades finales de ésta como membrana intercambiadora de protones en PEMFC. En la figura 4.5.2.16. puede observarse que las pérdidas de voltaje en las curvas de polarización son más o menos pronunciadas según el tratamiento de plasma aplicado.

En tercer y último lugar, destacar que el tipo de tratamiento de plasma empleado (ECR o RIE) también determina las propiedades finales de la membrana de poro relleno en la monocelda. Aquellas membranas preparadas a partir de una matriz de PE tratada con plasma ECR presentan peores propiedades como intercambiadoras de protones que la membrana preparada a partir de una matriz de PE sin tratar (PE-SHSBS I). Esto indica que el tratamiento ECR empeora el recubrimiento de la matriz microporosa, siendo aún peor el comportamiento cuando se ha utilizado Ar como gas de descarga. Por el contrario, la membrana de poro relleno tratada con plasma RIE (PE-SHSBS IV) presenta mejores propiedades que PE-SHSBS I lo que parece demostrar que este tratamiento superficial de la matriz de PE facilita su recubrimiento mejorando el intercambio protónico.

4.5.3. Comportamiento en monocelda. Análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con configuración experimental en modo simétrico. Circuitos equivalentes.

Modo simétrico con hidrógeno

Al aplicar EIS a la monocelda funcionando en modo simétrico, alimentando con hidrógeno ambos electrodos, se obtiene la respuesta eléctrica que se muestra en la figura 4.5.3.1. en forma de diagrama de Nyquist Z.

Al igual que ocurría en el estudio realizado con las membranas PE-Nafion®, en la zona del espectro correspondiente a altas frecuencias se observa un fuerte efecto inductivo caracterizado en el circuito equivalente por la inductancia (L_1). A continuación en la zona de frecuencias intermedias y altas se observa un semicírculo que se corresponde, en el circuito equivalente de la figura 4.1.4., con el subcircuito 1. En ninguna de las membranas PE-SHSBS estudiadas se manifiesta el fenómeno de la transferencia de materia, caracterizado en el circuito equivalente por el subcircuito 2. El valor de los parámetros eléctricos encontrados al ajustar los resultados experimentales al circuito equivalente mediante el programa ZView se recoge en la Tabla 4.5.3.1., donde también se muestran los errores por los que vienen afectados.

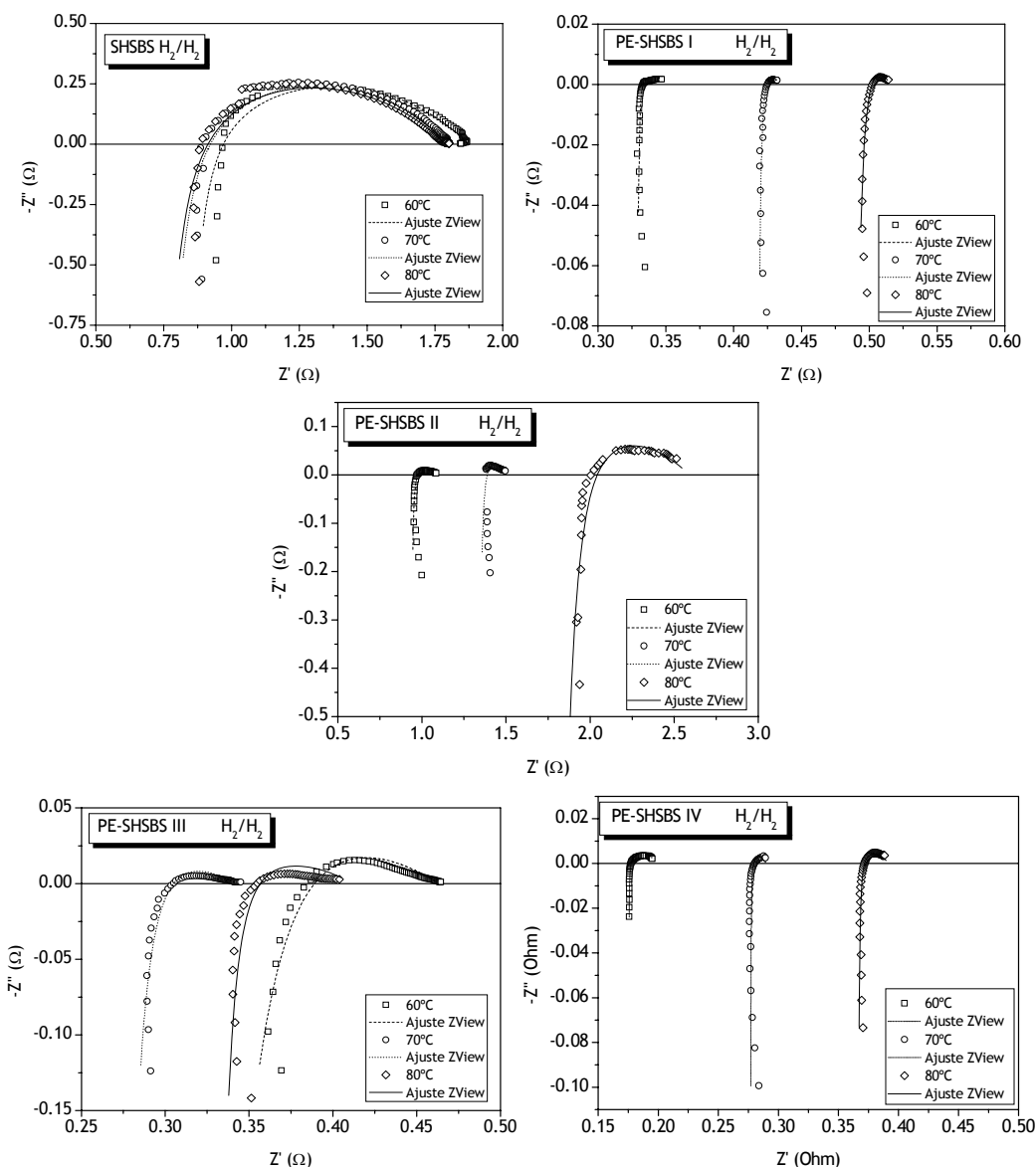


Figura 4.5.3.1. Diagramas de Nyquist Z obtenidos al aplicar EIS en modo simétrico con H_2 .

Los parámetros eléctricos más importantes desde el punto de vista de nuestro estudio, por ser los que tienen que ver directamente con el electrolito, son: R_1 y R_2 , resistencia del electrolito y de la transferencia de carga, respectivamente.

En la figura 4.5.3.2. se representan ambas resistencias en función de la temperatura para cada membrana. Se observa que la resistencia del electrolito R_1 aumenta generalmente al aumentar la temperatura. Este hecho se puede relacionar con la menor densidad de potencia obtenida en la curva de polarización al calentar la monocelda. El valor más alto de resistencia R_1 se obtiene para la membrana PE-SHSBS II.

Por lo que respecta a los valores de R_2 son siempre menores a los de R_1 , salvo para la membrana S-HSBS que muestra valores ligeramente superiores. El hecho de que para esta membrana se obtengan los valores más altos de resistencia a la transferencia de carga R_2 , podría estar relacionado con el gran hinchamiento que experimenta S-HSBS al hidratarse y que, al producirse en el interior de la pila, puede provocar un aumento de resistencia en la interfase con el electrodo. Cuando S-HSBS está recubriendo la matriz de PE, el cambio

TABLA 4.5.3.I. Resultados del ajuste al circuito equivalente para los espectros EIS registrados cuando la monocelda se alimenta con hidrógeno en ánodo y cátodo

		H ₂ /H ₂			
		60°C	70°C	80°C	
S-HSBS	L ₁	6,8.10 ⁻⁸ ± 0,3.10 ⁻⁸	9,1.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	9,3.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	
	R ₁	0,81 ± 0,02	0,72 ± 0,02	0,69 ± 0,02	
	R ₂	1,07 ± 0,03	1,09 ± 0,02	1,10 ± 0,02	
	CPE ₁	Q ₁	1,2.10 ⁻³ ± 0,2.10 ⁻³	8,5.10 ⁻⁴ ± 1,1.10 ⁻⁴	1,07.10 ⁻³ ± 0,14.10 ⁻³
		n ₁	0,55 ± 0,02	0,567 ± 0,013	0,547 ± 0,014
χ ²		1,9.10 ⁻²	9,6.10 ⁻³	9,5.10 ⁻³	
PE-SHSBS I	L ₁	9,47.10 ⁻⁸ ± 0,10.10 ⁻⁸	1,163.10 ⁻⁷ ± 0,008.10 ⁻⁷	1,134.10 ⁻⁷ ± 0,014.10 ⁻⁷	
	R ₁	0,325 ± 0,002	0,4167 ± 0,0009	0,483 ± 0,003	
	R ₂	0,029 ± 0,005	0,0166 ± 0,0012	0,033 ± 0,004	
	CPE ₁	Q ₁	11 ± 2	0,52 ± 0,13	0,31 ± 0,05
		n ₁	0,22 ± 0,04	0,47 ± 0,04	0,40 ± 0,03
χ ²		4,9.10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁴	
PE-SHSBS II	L ₁	7,8.10 ⁻⁸ ± 0,4.10 ⁻⁸	8,7.10 ⁻⁸ ± 0,6.10 ⁻⁸	8,6.10 ⁻⁸ ± 0,5.10 ⁻⁸	
	R ₁	0,929 ± 0,014	1,34 ± 0,03	1,67 ± 0,11	
	R ₂	0,16 ± 0,02	0,16 ± 0,04	1,1 ± 0,2	
	CPE ₁	Q ₁	0,08 ± 0,04	0,03 ± 0,02	0,025 ± 0,008
		n ₁	0,42 ± 0,06	0,45 ± 0,09	0,31 ± 0,05
χ ²			6,4.10 ⁻³	1,1.10 ⁻²	
PE-SHSBS III	L ₁	9,2.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	9,4.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	8,7.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	
	R ₁	0,20 ± 0,04	0,23 ± 0,02	0,322 ± 0,006	
	R ₂	0,27 ± 0,04	0,12 ± 0,02	0,076 ± 0,008	
	CPE ₁	Q ₁	0,018 ± 0,003	0,12 ± 0,02	0,05 ± 0,02
		n ₁	0,35 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,48 ± 0,05
χ ²		1,1.10 ⁻³	1,4.10 ⁻³	1,8.10 ⁻³	
PE-SHSBS IV	L ₁	1,633.10 ⁻⁷ ± 0,013.10 ⁻⁷	1,55.10 ⁻⁷ ± 0,03.10 ⁻⁷	1,338.10 ⁻⁷ ± 0,010.10 ⁻⁷	
	R ₁	0,1752 ± 0,0002	0,2741 ± 0,0010	0,3651 ± 0,0007	
	R ₂	0,0147 ± 0,0010	0,017 ± 0,002	0,0267 ± 0,0012	
	CPE ₁	Q ₁	1,9 ± 0,4	0,9 ± 0,3	1,9 ± 0,3
		n ₁	0,54 ± 0,03	0,49 ± 0,06	0,40 ± 0,02
χ ²		1,7.10 ⁻⁴	7,0.10 ⁻⁴	5,1.10 ⁻⁴	

*Parámetro que se mantiene fijo para realizar el ajuste

de volumen al pasar del estado seco al húmedo es despreciable, con lo que las tensiones en la interfase con el electrodo se ven disminuidas.

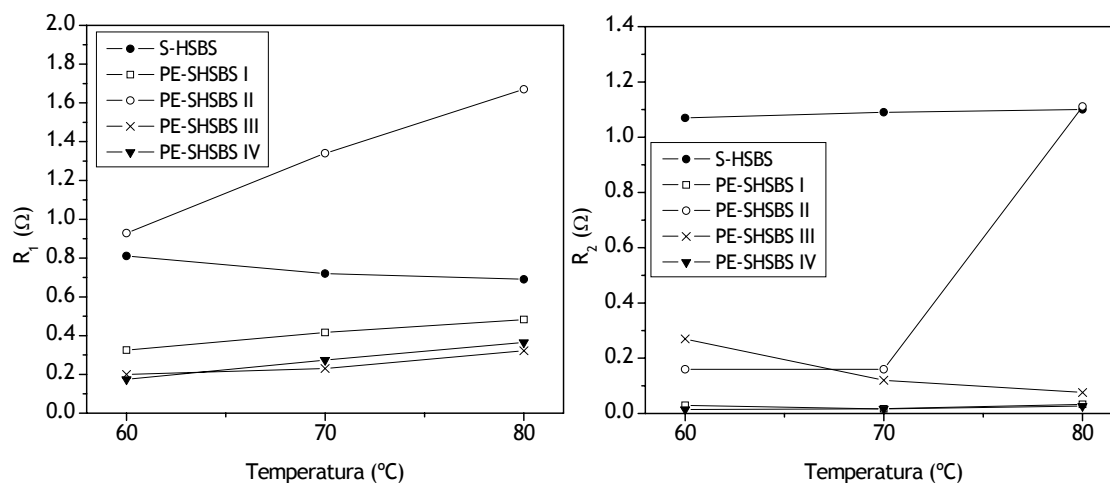


Figura 4.5.3.2. Variación de R_1 y R_2 con la temperatura para cada membrana. Monocelda alimentada con hidrógeno en ánodo y cátodo

Modo simétrico con oxígeno

Por otra parte, los espectros EIS registrados cuando se alimenta la monocelda con oxígeno en ambos electrodos se muestran en la figura 4.5.3.3.

En este caso, el proceso que domina el espectro EIS es el transporte de materia a bajas frecuencias el cual se manifiesta como una línea recta que forma una cierta pendiente con el eje Z' y que en ocasiones tiende a curvarse.

En la Tabla 4.5.3.II. se recogen los valores de los parámetros eléctricos encontrados al ajustar los resultados experimentales al circuito equivalente propuesto. Se recogen también los errores que afectan a dichos parámetros.

La figura 4.5.3.4. muestra los valores de las resistencias del electrolito y de la transferencia de carga de cada membrana, a las tres temperaturas estudiadas.

Generalmente se observa un aumento de R_1 al aumentar la temperatura. La membrana PE-SHSBS IV presenta el mayor valor de la resistencia del electrolito, seguida por la membrana PE-SHSBS II. En general los valores de R_1 son más altos cuando la monocelda se alimenta con oxígeno para todas las membranas, excepto para el caso de S-HSBS que presenta un valor superior cuando la monocelda es alimentada con hidrógeno.

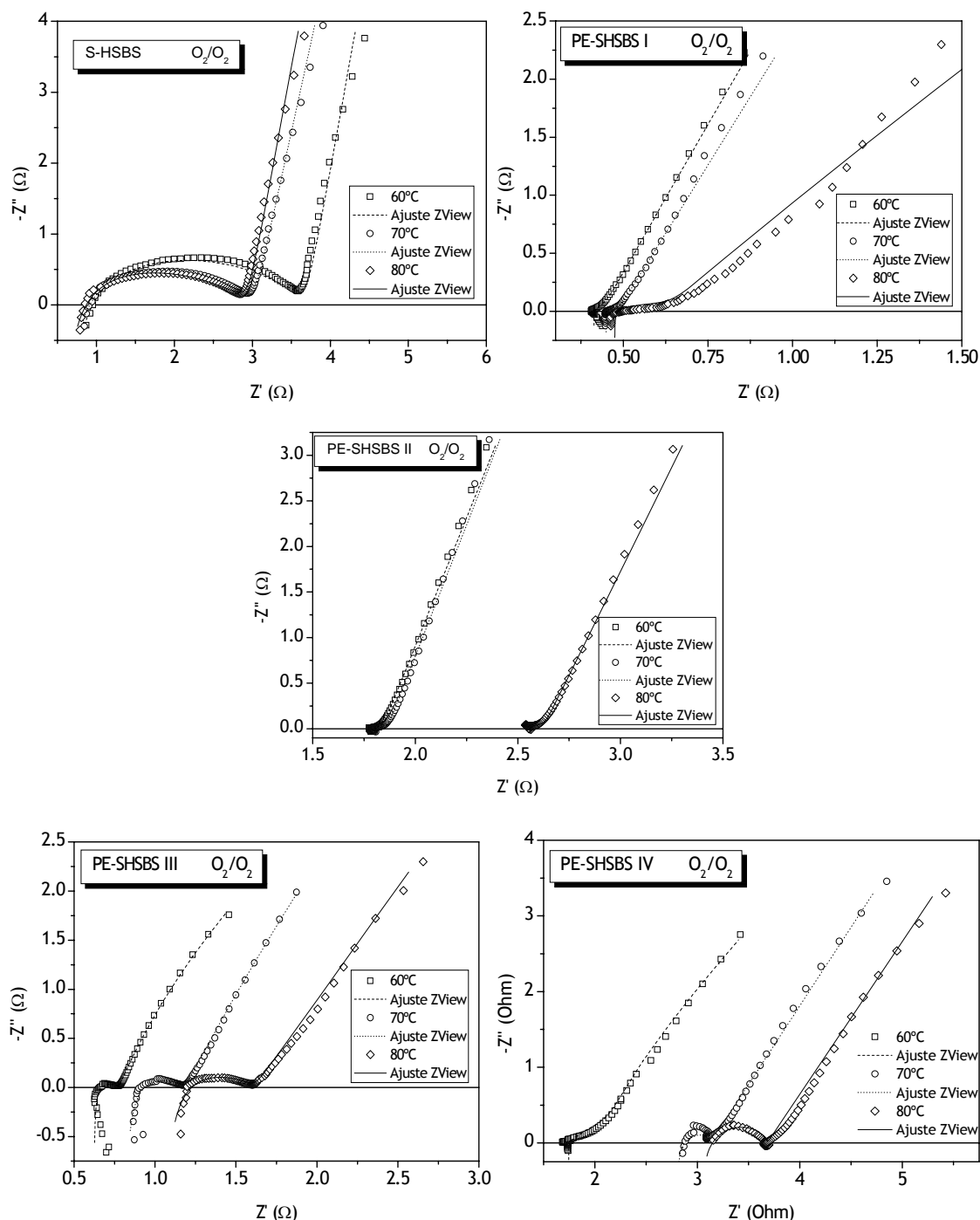


Figura 4.5.3.3. Diagramas de Nyquist Z obtenidos al aplicar EIS en modo simétrico con O_2 .

La resistencia a la transferencia de carga (R_2) presenta un valor menor que la resistencia del electrolito (R_1) para todas las membranas de poro relleno. Sin embargo la membrana S-HSBS, al igual que en el caso del hidrógeno, muestra valores de R_2 sensiblemente superiores a R_1 . Generalmente las resistencias a la transferencia de carga (R_2) que se observan al alimentar la monocelda con oxígeno son superiores a las que se obtienen cuando se alimenta

TABLA 4.5.3.II Resultados del ajuste al circuito equivalente para los espectros EIS registrados cuando la monocelda se alimenta con oxígeno en ánodo y cátodo

			O ₂ /O ₂		
			60°C	70°C	80°C
S-HSBS	L ₁		8,2.10 ⁻⁸ ± 0,3.10 ⁻⁸	7,7.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	9,5.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸
	R ₁		0,45 ± 0,03	0,43 ± 0,03	0,26 ± 0,03
	R ₂		3,30 ± 0,05	2,67 ± 0,04	2,77 ± 0,04
	CPE ₁	Q ₁	0,00104 ± 0,00010	0,00179 ± 0,00014	0,0021 ± 0,0002
		n ₁	0,472 ± 0,009	0,441 ± 0,008	0,417 ± 0,008
	CPE ₂	Q ₂	0,0482 ± 0,0013	0,0481 ± 0,0009	0,0476 ± 0,0008
		n ₂	0,900 ± 0,010	0,882 ± 0,006	0,901 ± 0,006
χ ²		2,3.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³	
PE-SHSBS I	L ₁		1,01.10 ⁻⁷ ± 0,03.10 ⁻⁷	1,045.10 ⁻⁷ ± 0,012.10 ⁻⁷	1,11.10 ⁻⁷ ± 0,05.10 ⁻⁷
	R ₁		0,4108 ± 0,0007	0,4495 ± 0,0005	0,473 ± 0,005
	R ₂		0,31 ± 0,10	0,062 ± 0,013	0,23 ± 0,05
	CPE ₁	Q ₁	0,069 ± 0,004	0,024 ± 0,014	0,04 ± 0,02
		n ₁	0,858 ± 0,002	0,87 ± 0,07	0,61 ± 0,07
	CPE ₂	Q ₂	0,020 ± 0,004	0,066 ± 0,014	0,07 ± 0,02
		n ₂	0,92 ± 0,02	0,87 ± 0,02	0,79 ± 0,05
χ ²		2,0.10 ⁻³	7,6.10 ⁻⁴	9,4.10 ⁻³	
PE-SHSBS II	L ₁		1,9.10 ⁻⁸ ± 0,3.10 ⁻⁸	1,6.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	2,2.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸
	R ₁		1,786 ± 0,002	1,804 ± 0,002	2,557 ± 0,004
	R ₂		0,08 ± 0,02	0,082 ± 0,012	0,11 ± 0,05
	CPE ₁	Q ₁	0,012 ± 0,009	0,010 ± 0,007	0,014 ± 0,002
		n ₁	0,89 ± 0,09	0,87 ± 0,08	0,9 ± 0,2
	CPE ₂	Q ₂	0,050 ± 0,009	0,050 ± 0,007	0,05 ± 0,02
		n ₂	0,89 ± 0,02	0,89 ± 0,02	0,86 ± 0,05
χ ²		4,3.10 ⁻⁴	7,9.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻³	
PE SHSBS III	L ₁		9,2.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	8,0.10 ⁻⁸ ± 0,2.10 ⁻⁸	7,3.10 ⁻⁸ ± 0,3.10 ⁻⁸
	R ₁		0,615 ± 0,012	0,77 ± 0,03	0,92 ± 0,07
	R ₂		0,16 ± 0,02	0,42 ± 0,03	0,71 ± 0,08
	R ₃		18 ± 5	72 ± 8	34 ± 15
	CPE ₁	Q ₁	0,003 ± 0,002	0,0018 ± 0,0007	0,0022 ± 0,0007
		n ₁	0,62 ± 0,07	0,54 ± 0,04	0,46 ± 0,04
	CPE ₂	Q ₂	0,106 ± 0,005	0,107 ± 0,04	0,097 ± 0,004
n ₂		0,841 ± 0,014	0,806 ± 0,013	0,77 ± 0,02	
χ ²		6,7.10 ⁻³	3,83.10 ⁻³	3,5.10 ⁻³	
PE-SHSBS IV	L ₁		5,5.10 ⁻⁸ ± 0,5.10 ⁻⁸	6,2.10 ⁻⁸ ± 0,5.10 ⁻⁸	4,0.10 ⁻⁸ ± 0,7.10 ⁻⁸
	R ₁		1,717 ± 0,005	2,81 ± 0,03	3,01 ± 0,05
	R ₂		1,1 ± 0,2	0,32 ± 0,03	0,67 ± 0,05
	CPE ₁	Q ₁	0,081 ± 0,007	8,8.10 ⁻⁷ ± 0,7.10 ⁻⁷	8.10 ⁻⁶ ± 3.10 ⁻⁶
		n ₁	0,552 ± 0,010	1,07 ± 0,07	0,86 ± 0,04
	CPE ₂	Q ₂	0,019 ± 0,005	0,0730 ± 0,0011	0,0751 ± 0,0010
		n ₂	0,92 ± 0,05	0,714 ± 0,005	0,707 ± 0,004
χ ²		3,5.10 ⁻³	5,5.10 ⁻³	3,2.10 ⁻³	

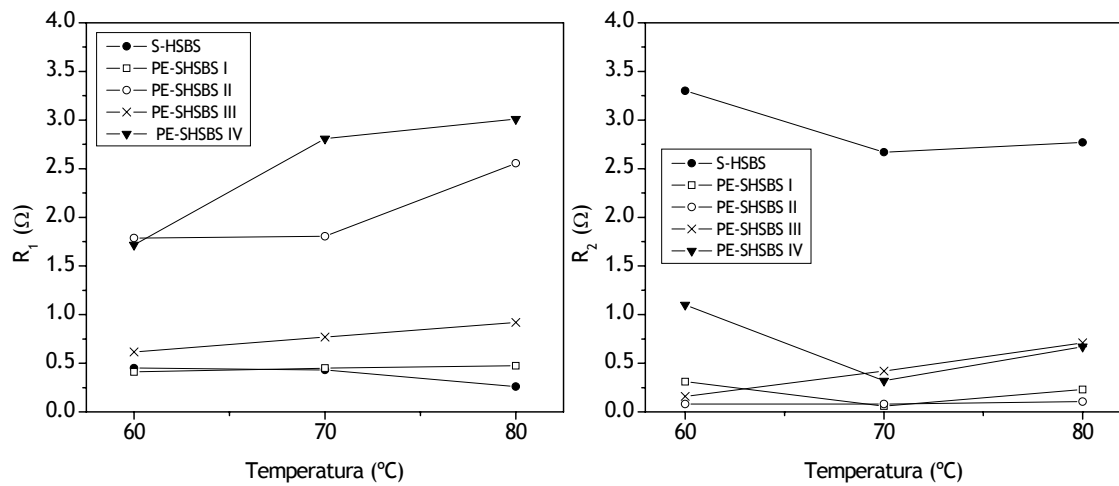


Figura 4.5.3.4. Variación de R_1 y R_2 con la temperatura para cada membrana. Monocelda alimentada con oxígeno en ánodo y cátodo

con hidrógeno, al igual que ocurría al emplear Nafion® como electrolito. Esto se puede relacionar con el hecho de que, como se sabe, la cinética del cátodo es siempre más lenta que la del ánodo en las PEMFC [11], aspecto ya comentado anteriormente.

4.6 Conclusiones

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ☆ La conductividad protónica de las membranas de poro relleno PE-Nafion® y PE-SHSBS, medida mediante EIS y MCP, es del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.
- ☆ El estudio del comportamiento de las membranas PE-Nafion® y PE-SHSBS como intercambiadoras de protones, a partir de las curvas de polarización y potencia registradas con la monocelda en funcionamiento, permite concluir los siguientes puntos:
 - La influencia de la temperatura sobre el funcionamiento de la monocelda es variable, produciéndose dos efectos contrapuestos al aumentar la temperatura: deshidratación de la membrana y aumento de la movilidad de los protones. En cada caso domina uno u otro por lo que no se puede establecer un comportamiento general de las membranas PE-Nafion®. Por el contrario, en las membranas PE-SHSBS el efecto de la temperatura sobre el funcionamiento de la monocelda es, en la mayoría de los casos, perjudicial. Se puede decir que la deshidratación es el efecto que actúa principalmente, empeorando el comportamiento de la membrana al aumentar la temperatura.
 - El efecto de la presión es muy claro, un aumento de la presión es beneficioso para el funcionamiento de la monocelda. Al aumentar la presión se observan menores pérdidas por activación, óhmicas y por transporte de materia.
 - La comparación de las curvas de polarización de las membranas de poro relleno PE-Nafion® con la membrana comercial Nafion® pone de manifiesto lo siguiente:
 - Las membranas de poro relleno, generalmente, mejoran el comportamiento de Nafion® a altas temperaturas.
 - La membrana PE-Nafion® I muestra un comportamiento inferior a Nafion® en todas las condiciones excepto a 80°C y 2 bar.
 - La membrana PE-Nafion® II presenta un comportamiento similar a Nafion® a 70°C y lo mejora a 80°C.
 - La membrana PE-Nafion® III muestra un comportamiento igual que Nafion® a 2 bar a 60 y 70°C, mejorándolo a 80°C.

- La membrana PE-Nafion IV presenta un comportamiento superior a Nafion® en todas las condiciones experimentales estudiadas.
- Al comparar entre sí las distintas membranas de poro relleno PE-Nafion® se puede concluir lo siguiente:
 - El tratamiento de plasma previo, de la matriz de PE, mejora las propiedades de las membranas de poro relleno como intercambiadoras de protones en PEMFC.
 - El tratamiento de plasma RIE es el más eficaz.
 - El gas de descarga utilizado, en el plasma ECR, no influye en el recubrimiento de la matriz con Nafion®.
- Se demuestra que el copolímero S-HSBS, preparado como se explica en el Capítulo 2, puede actuar como membrana intercambiadora de protones en PEMFC. S-HSBS presenta un buen comportamiento en monocelda. La comparación de las curvas de polarización de S-HSBS y Nafion® indica un comportamiento similar a 2 bar a 60 y 70°C. A 80°C y 2 bar, S-HSBS ofrece densidades de potencia superiores a Nafion®.
- La comparación de las curvas de polarización de las membranas de poro relleno PE-SHSBS con la membrana S-HSBS pone de manifiesto lo siguiente:
 - Las membranas de poro relleno, generalmente, muestran un peor comportamiento que S-HSBS lo cual indica que este electrolito no recubre bien los poros de la matriz de PE.
 - La membrana PE-SHSBS I muestra un comportamiento inferior a S-HSBS en todas las condiciones. Se obtienen densidades de potencia máximas entre 80 y 90 mW cm⁻².
 - La membrana PE-SHSBS II presenta un comportamiento muy inferior a S-HSBS. No se alcanza en ningún momento 50 mW cm⁻².
 - La membrana PE-SHSBS III muestra un comportamiento inferior a S-HSBS en todas las condiciones experimentales ensayadas.
 - La membrana PE-SHSBS IV presenta un comportamiento comparable a S-HSBS a 60°C. Al aumentar la temperatura pierde prestaciones y ofrece densidades de potencia inferiores a las que se obtienen con S-HSBS.

➤ Al comparar entre sí las distintas membranas de poro relleno se puede concluir lo siguiente:

- El tratamiento con plasma ECR empeora el recubrimiento de la matriz de PE con S-HSBS.
- El gas de descarga utilizado en el tratamiento de plasma ECR influye en el recubrimiento de la matriz de PE con S-HSBS, observándose un mejor comportamiento con SF_6 (PE-SHSBS III).
- El tratamiento de plasma RIE es el más eficaz.

✧ Mediante EIS se ha estudiado el comportamiento de la monocelda trabajando en modo simétrico, pudiéndose extraer las siguientes conclusiones:

➤ Los resultados experimentales se pueden ajustar a un circuito equivalente (figura 4.1.4.), cuyos elementos se pueden relacionar con los diferentes procesos que tienen lugar en el interior de la monocelda. Los elementos del circuito más importantes desde el punto de vista de la membrana intercambiadora de protones, son R_1 y R_2 , la resistencia al transporte de protones y la resistencia del proceso de transferencia de carga, respectivamente.

➤ Los valores de R_1 y R_2 encontrados cuando la monocelda se alimenta con H_2 , generalmente aumentan con la temperatura. Los valores encontrados para R_2 generalmente son inferiores a los de R_1 .

➤ Los valores de R_1 y R_2 encontrados cuando la monocelda se alimenta con O_2 no muestran una tendencia clara con la temperatura. Las resistencias encontradas cuando se alimenta la monocelda con O_2 , son generalmente superiores a las encontradas en el caso del H_2 . R_2 presenta un efecto más acusado, pudiéndose relacionar este hecho con la cinética de las reacciones: la reducción de oxígeno es una reacción más lenta que la oxidación de hidrógeno.

4.7 Bibliografía

1. *"IMPEDANCE SPECTROSCOPY Emphasizing solid materials and systems"* J. Ross Macdonald, Wiley & Sons, New York, 1987.
2. *"AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack Part I: Stack impedance"* Xiaozhi Yuan, Jian Colin Sun, Mauricio Blanco, Haijiang Wang, JiuJun Zhang, David P. Wilkinson, Journal of Power Sources 161, 920-928, 2006.
3. *"AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack Part II: Individual cell impedance"* Xiaozhi Yuan, Jian Colin Sun, Haijiang Wang, JiuJun Zhang, Journal of Power Sources 161, 929-937, 2006.
4. *"Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell"* N. Wagner, E. Gülzow, Journal of Power Sources 127, 341-347, 2004.
5. *"Effect of the membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells"* Tatiana J.P. Freire, Ernesto R. González, Journal of Electroanalytical Chemistry 503, 57-68, 2001.
6. *"PEM stack test and analysis in a power system at operational load via ac impedance"* Wenhua H. Zhu, Robert U. Payne, Bruce J. Tatarchuk, Journal of Power Sources 168, 211-217, 2007.
7. *"Symmetrical electrode mode for PEMFC characterisation using impedance spectroscopy"* A.G. Hombrados, L.González, M.A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea, E. Chinarro, B. Moreno, J.R. Jurado, Journal of Power Sources 151, 25-31, 2005.
8. *"Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells"* N. Wagner, W. schnurnberger, B. Müller, M. Lang, Electrochimica Acta 43, 3785-3793, 1998.
9. *"Electrochemical impedance study of electrode-membrane assemblies in PEM fuel cells I. Electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on Pt-based gas-diffusion electrodes"* Mariana Ciureanu, Hong Wang, Journal of the Electrochemical Society 146, 4031-4040, 1999.
10. "Procedimiento de Obtención de Recubrimientos Mediante Técnica de Aerografiado Automático a Partir de Suspensiones de Polvos Nanométricos o

Soles Obtenidos vía Sol-Gel. Y Dispositivo para su Puesta a Punto” J.R. Jurado, E. Chinarro, M.T. Colomer, ES 2209657, 2005

11. *“Fuel Cell System explained”* James Larminie, Andrew Dicks, John Wilwy & Sons, Ltd. (2002).

CAPÍTULO 5:
CONCLUSIONES
GENERALES.

5.1 Conclusiones generales

A lo largo de este trabajo se ha llevado a cabo el desarrollo de membranas poliméricas electrolíticas de poro relleno para su uso en PEMFC, con el fin de conseguir materiales con mejores prestaciones que las ofrecidas por las actuales membranas comerciales Nafion®. Se han preparado dos familias de membranas basadas, todas ellas, en una matriz microporosa de polietileno (PE) como soporte inerte, diferenciándose entre sí en el electrolito empleado: en un caso una disolución comercial de Nafion® y, en el otro, un electrolito preparado a partir de la sulfonación en fase homogénea del copolímero comercial HSBS. Previamente a la introducción del electrolito, la superficie de la matriz microporosa ha sido sometida a un tratamiento por el método de plasma para aumentar su actividad y conseguir un buen recubrimiento de los poros por parte de los electrolitos poliméricos utilizados.

Todas las membranas de poro relleno han sido caracterizadas desde un punto de vista microestructural; se ha determinado su permeabilidad a metanol y agua, evaluando el efecto de la matriz polimérica microporosa respecto al comportamiento de la membrana de referencia comercial Nafion®. En la última parte del trabajo las membranas se han caracterizado eléctricamente para determinar su conductividad protónica y se han ensayado en monocelda PEMFC bajo distintas condiciones experimentales de presión y temperatura, obteniéndose las correspondientes curvas de polarización y potencia. El análisis EIS en modo simétrico ha permitido ajustar la respuesta

eléctrica del sistema a un circuito equivalente cuyos elementos se han relacionado con los procesos electroquímicos que tienen lugar es el sistema.

Los resultados obtenidos permiten destacar las conclusiones generales que, de manera esquemática, se exponen a continuación:

Capítulo 2: Sulfonación de HSBS: cinética de la reacción, caracterización microestructural y eléctrica de S-HSBS

- ✧ Se escoge un tiempo de reacción de sulfonación de 3 horas como el adecuado para sintetizar el electrolito S-HSBS ($\text{IEC}=1.4 \text{ meqSO}_3 \text{ g}^{-1}$) con las características adecuadas para funcionar como membrana intercambiadora de protones en pilas de combustible poliméricas.
- ✧ La conductividad protónica de S-HSBS es del mismo orden que la de Nafion®.
- ✧ El análisis de la permeabilidad de metanol indica que S-HSBS presenta un coeficiente de permeabilidad un orden de magnitud inferior a Nafion®.

Capítulo 3: Membranas electrolíticas de poro relleno. Caracterización microestructural

- ✧ El plasma de SF_6 introduce átomos de flúor en la superficie del PE mientras que el plasma de Ar contribuye a introducir oxígeno (proveniente de la atmósfera) en la superficie. Asimismo, se ha observado una menor cristalinidad en las membranas de PE que han sido tratadas con plasma ECR, debido posiblemente a procesos de entrecruzamiento y rotura de enlaces C-H.
- ✧ Nafion® recubre perfectamente la matriz de PE con y sin tratamiento de plasma, mientras que S-HSBS no es capaz de recubrir al PE no tratado.
- ✧ El tratamiento de PE con plasma influye en la capacidad de absorción de agua y disoluciones de metanol en agua.
- ✧ El transporte de metanol a través de las membranas de poro relleno es menor respecto a la membrana comercial Nafion®.
- ✧ La difusión de agua es mayor que la de metanol, tanto para Nafion® como para las membranas de poro relleno.

Capítulo 4: Membranas electrolíticas de poro relleno. Caracterización eléctrica y comportamiento en monocelda

- ✧ La conductividad protónica de las membranas de poro relleno es del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.
- ✧ El aumento de la temperatura de la monocelda ejerce una influencia variable en el caso de las membranas PE-Nafion®. Por el contrario, en las membranas PE-SHSBS en la mayoría de los casos es perjudicial.
- ✧ El efecto de la presión es muy claro: un aumento de la presión resulta beneficioso para el funcionamiento de la monocelda.
- ✧ El comportamiento en monocelda a altas temperaturas de las membranas PE-Nafion® es, por lo general, mejor que el de Nafion®.
- ✧ La membrana PE-Nafion® IV presenta un comportamiento superior a Nafion® en todas las condiciones experimentales estudiadas.
- ✧ El tratamiento de plasma previo, de la matriz de PE, mejora las propiedades de las membranas PE-Nafion® como intercambiadoras de protones en PEMFC. El tratamiento de plasma RIE es el más eficaz.
- ✧ Se demuestra que el copolímero S-HSBS, preparado como se explica en el Capítulo 2, puede actuar como membrana intercambiadora de protones en PEMFC. S-HSBS presenta un buen comportamiento en monocelda. La comparación de las curvas de polarización de S-HSBS y Nafion® indica un comportamiento similar a 2 bar a 60 y 70°C. A 80°C y 2 bar, S-HSBS ofrece densidades de potencia superiores a Nafion®.
- ✧ Las membranas PE-SHSBS, generalmente, muestran un peor comportamiento que S-HSBS en monocelda. El tratamiento de plasma RIE es, de nuevo, el más eficaz.
- ✧ La resistencia al transporte de protones (R_1) y la resistencia del proceso de transferencia de carga (R_2), determinadas mediante EIS, generalmente aumentan con la temperatura cuando la monocelda se alimenta con H_2 . Por lo general, R_2 es menor a R_1 .

✧ Cuando la monocelda se alimenta con O_2 , el valor de R_2 es muy superior al obtenido cuando la monocelda se alimenta con H_2 , hecho que podría estar relacionado con la cinética de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos: la reducción del oxígeno es una reacción más lenta que la oxidación del hidrógeno.

ABREVIATURAS

AE, análisis elemental.

AFC, pilas de combustible alcalinas.

AFM, microscopía de fuerzas atómicas.

C, condensador.

CPE, elemento de fase constante.

CSIC, consejo superior de investigaciones científicas.

CUTE, Clean urban transport for Europe.

DMFC, pilas de combustible de metanol directo.

DMA, análisis mecanodinámico.

DSC, calorimetría diferencial de barrido.

DTG, análisis termogravimétrico diferencial.

ECR, resonancia ciclotrónica de electrones.

EIS, espectroscopia de impedancia electroquímica.

EPDM, etileno- propileno- dieno terpolímero.

ERKF, equivalente del reactivo Karl Fischer.

ETFE, copolímero etileno- tetrafluoroetileno.

EW, peso equivalente.

FEP, copolímero de tetrafluoroetileno- hexafluoropropileno.

FID, detector de ionización de llama.

FTIR-ATR, espectroscopia infrarrojo dotada de transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada.

GC, cromatografía de gases.

HSBS, copolímero de estireno- butadieno hidrogenado- estireno.

IAI, Instituto de automática industrial.

ICTP, instituto de ciencia y tecnología de polímeros.

ICV, instituto de cerámica y vidrio.

IEC, capacidad de intercambio iónico.

MCFC, pilas de combustible de carbonatos fundidos.

MCP, método de las cuatro puntas.

MEA, conjunto membrana electrodos.

MFC, controlador de flujo másico.

PAFC, pilas de combustible de ácido fosfórico.

PAN, poliacrilonitrilo.
PBH, polibutadieno hidrogenado.
PBI, polibencimidazol.
PE, polietileno.
PEMFC, pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones.
PFA, polifluoroalquil acrilato.
PP, polipropileno.
ppm, partes por millón.
PS, poliestireno.
PSS, poliestireno sulfonado.
PTFE, politetrafluoroetileno.
PVDF, polifluoruro de vinilideno.
RIE, Grabado iónico reactivo.
SAXS, difracción de rayos X a bajos ángulos.
sccm, centímetros cúbicos minuto.
SEM, microscopía electrónica de barrido.
S-HSBS, copolímero de estireno- butadieno hidrogenado- estireno sulfonado.
SOFC, pilas de combustible de óxido sólido.
 $\tan\delta$, tangente del ángulo de desfase.
TEM, microscopía electrónica de transmisión.
 T_g , temperatura de transición vítrea.
TGA, análisis termogravimétrico.
XPS, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

SÍMBOLOS

A , pendiente de Tafel.

A' , área (cm^2).

B , constante de sobrepotencial de transferencia de masa.

C , concentración (M).

C_{Met} , concentración de metanol ($\text{mg}/100\text{ml}$).

$C_{\text{Met}0}$, concentración inicial de metanol ($\text{mg}/100\text{ml}$).

C_{NaOH} , concentración de la disolución de NaOH utilizada (M).

CDA_{Agua} , coeficiente de difusión aparente de agua ($\text{mol l}^{-1} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$).

CDA_{Met} , coeficiente de difusión aparente de metanol ($\text{mol l}^{-1} \text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$).

CPE_1 , pseudocapacidad que se establece en la interfase electrodo- electrolito en la monocelda cuando se alimenta en modo simétrico. Definido por Q_1 (F) y n_1 .

CPE_2 , pseudocapacidad asociada a los procesos de difusión y adsorción en la monocelda cuando se alimenta en modo simétrico. Definido por Q_2 (F) y n_2 .

CPE_i , pseudocapacidad asociada a fenómenos de polarización en el interior del electrolito medida mediante EIS con los electrodos en la misma cara de la membrana. Definida por la capacidad Q_i (F) y el parámetro n_i .

CPE_j , pseudocapacidad asociada a fenómenos de polarización en la interfase electrodo- membrana medida mediante EIS con los electrodos en la misma cara de la membrana. Definida por la capacidad Q_j (F) y el parámetro n_j .

e , carga de un electrón.

E , espesor (cm).

E' , diferencia de potencial (V).

E'' , módulo de pérdidas (MPa).

EW , peso equivalente ($\text{g} \cdot \text{meq}_{\text{SO}_3}^{-1}$).

F , constante de Faraday.

i , densidad de corriente suministrada por la pila de combustible (mA cm^{-2}).

i_l , densidad de corriente límite (mA cm^{-2}).

i_n , densidad de corriente interna (mA cm^{-2}).

i_0 , densidad de corriente de intercambio (mA cm^{-2}).

I , intensidad de corriente (A).

IEC , capacidad de intercambio iónico ($\text{meq}_{\text{SO}_3} \cdot \text{g}^{-1}$).

l, distancia entre los electrodos (cm).

L, inductancia.

*L*₁, inductancia asociada a los elementos conductores eléctricos en la monocelda cuando se alimenta en modo simétrico.

m, masa de polímero disuelto (g).

*M*_{SO₃}, masa molar del grupo sulfónico SO₃⁻.

n, parámetro que caracteriza un CPE.

N, número de Avogadro.

P, coeficiente de permeabilidad (cm² s⁻¹).

Q, carga (Coulombs).

r, resistencia específica de la pila, resistencia por unidad de área (KΩ cm²).

R, resistencia (Ohm, Ω).

*R*₁, resistencia interna de la monocelda cuando se alimenta en modo simétrico (Ohm, Ω).

*R*₂, resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito en la monocelda cuando se alimenta en modo simétrico (Ohm, Ω).

*R*₃, resistencia al transporte de materia en la monocelda cuando se alimenta en modo simétrico (Ohm, Ω).

*R*_i, resistencia de la monocelda en funcionamiento (Ohm, Ω).

*R*_i, resistencia iónica del electrolito medida mediante EIS con los electrodos en la misma cara de la membrana (Ohm, Ω).

*R*_j, resistencia de la interfase electrodo- membrana medida mediante EIS con los electrodos en la misma cara de la membrana (Ohm, Ω).

*R*_L, resistencia de carga (Ohm, Ω).

S, área transversal al paso de corriente (cm²).

%S(AE), porcentaje de azufre determinado por AE.

t, tiempo.

T, temperatura (°C).

*T*_g, temperatura de transición vítrea (°C).

V, diferencia de potencial en una pila de combustible en operación (V).

*V*_{Met}, volumen en el compartimento Metanol/ agua a cada tiempo (ml).

*V*_{muestra}, volumen de muestra (ml).

*V*_{NaOH}, volumen de disolución de NaOH utilizada (ml).

V_{RKF} , volumen de reactivo Karl Fischer (ml).

$w_{húmedo}$, peso de la membrana húmeda (g).

w_{seco} , peso de la membrana seca (g).

W , impedancia Warburg.

W_e , trabajo realizado para transportar una carga.

Z' , componente real del vector impedancia Z^* (Ohm).

Z'' , componente imaginaria del vector impedancia Z^* (Ohm).

ΔH , variación de entalpía (KJ mol^{-1}).

$\overline{\Delta h_f}$, entalpía de formación molar (KJ mol^{-1}).

$\overline{\Delta g_f}$, cambio en la energía libre de Gibbs molar de formación de una sustancia (KJ mol^{-1}).

η , eficiencia.

μ_f , coeficiente de uso de combustible.

ν , frecuencia (cm^{-1}).

ν_{max} , frecuencia a la que se obtiene un máximo de absorbancia (cm^{-1}).

σ , conductividad iónica (S cm^{-1}).

σ_{EIS} , conductividad obtenida mediante EIS (S cm^{-1}).

σ_{MCP} , conductividad obtenida mediante MCP (S cm^{-1}).



CSIC